OSTWALD-LIBRARY

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON
ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTESCH-Dresden, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIELMarburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

145. BAND, 3./4. HEFT

MIT 88 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1929
Printed in Germany

Inhalt.

Seite

E. Berl und *K. Winnacker*, Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. II. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 29) 161

H. Freundlich und *W. Sachs*, Die Flüssigkeitsaufnahme disperser Massen und ihre Beziehung zu Hydrophilie, Quellung und Sedimentation. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 29) 177

Z. W. Wolkowa, Ein Beitrag zur inneren Reibung und Diffusion in Glycerin-Wassergemischen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 10. 29) 200

J. J. van Laar, Über den Einfluss eines indifferenten Gases unter Druck auf den Dampfdruck des Wassers. (Eingegangen am 15. 10. 29) 207

Maria Andauer, Über an der Grenzfläche von Metall und Luft hervorgerufene Spannungsänderungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 29) 220

L. Kirschfeld und *A. Sieverts*, Titan und Wasserstoff. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 29) 227

W. J. Müller und *K. Konopicky*, Zur Theorie der Ventilelektrode. Zugleich Antwort auf die Arbeit von Herrn Güntherschulze: Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 10. 29) 241

A. Güntherschulze, *W. J. Müller* und *K. Konopicky*, Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums. (Eingegangen am 19. 10. 29). . . . 256

J. Traube und *Siao-Hong Whang*, Über Reibungskonstante und Wandschicht. II. (In Erwiderung an die Herren Tausz und von Körösy und S. Erk.) (Eingegangen am 28. 10. 29) 257

W. A. Plotnikow und *O. K. Kudra*, Elektrochemische Untersuchungen der Lösungen von Antimontrichlorid in Brom. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 10. 29) 265

J. S. Przeborowski, *V. G. Georgiewski* und *N. D. Filippowa*, Aktivität von Schwefelsäure in Gemischen von Lösungsmitteln. I. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 10. 29) 276

B. Bruhs, Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. (Mit 1 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 10. 29) 283

W. A. Roth, Zur Thermochemie des Chlors und der unterchlorigen Säure. (Eingegangen am 1. 11. 29) 289

E. Berl, *K. Barth* und *K. Winnacker*, Über die Herstellung von Metallsolen in organischen Dispersionsmitteln durch elektrische Zerstäubung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 11. 29) 298

Bücherschau.

Meeke, Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie. Bd. 20, Heft 6 der Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie 303

H. Buchholtz, Beiträge zur Erkenntnis des Siliciumbaustahls. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund. Herausgegeben von E. H. Schulz . 303

O. Bauer und K. Meuthen, Die Eigenschaften des Hartmessings 304

Berichtigungen 304

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Kurt Hess und Carl Trogus, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. (II. zusammenfassende Mitteilung.) (Mit 26 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 11. 29.)

Julius Meyer und *Kurt Puhall*, Die Bromierung der Zimtsäuren. (Eingegangen am 21. 11. 29.)

I. Lifschitz und *S. B. Hooghoudt*, Untersuchungen über den Becquerel-Effekt. III. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 11. 29.)

Karl Fredenhagen und *Gustav Gadenbeck*, Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte anorganischer und organischer Verbindungen in [*HF*]. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 11. 29.)

Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. II.

Von

E. Berl und K. Winnacker.

(Aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 29.)

Die Untersuchungen der Verfasser über die Einwirkung der in den metallorganischen Klopffeinden enthaltenen Schwermetalle auf die Oxydation von Kohlenwasserstoffen werden fortgesetzt. Vor Beginn der Oxydation hemmt im Brennstoff kolloidal dispergiertes Metall die Reaktion bei gleichen Konzentrationen, wie sie bei Zusatz der metallorganischen Verbindungen wirksam sind. In gleicher Art feinverteilte Metalloxyde üben diesen reaktionshemmenden Einfluss nicht aus. Die Anschauung, dass diese Hemmung des Verbrennungsvorgangs ausschliesslich auf das Abreissen von Energieketten an dem dispergierten Material zurückzuführen sei, kann infolgedessen nicht mehr aufrechterhalten werden. Es muss vielmehr angenommen werden, dass das Metall durch eine Additionsreaktion mit dem durch Wasserstoffabspaltung entstandenen Radikal oder durch Reduktion von gebildeten Peroxyden den Verbrennungsvorgang verlangsamt.

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) wurde die Wirkung verschiedener Klopffeinde auf die Oxydation von Kohlenwasserstoffen untersucht. Metallorganische Verbindungen, wie Bleitetraäthyl und Eisencarbonyl, hemmen die Verbrennung in Temperaturbereichen, innerhalb derer ohne diesen Zusatz ein starker Abbau des Moleküls zu sauerstoffhaltigen und ungesättigten Bruchstücken zu verzeichnen war. Die Frage, worauf diese Wirkung zurückzuführen sei, musste dahingehend beantwortet werden, dass im Augenblick der Zersetzung des Klopffeindes das freiwerdende Metall Träger dieses verzögernden Einflusses wird.

Im Stickstoffstrom zerstäubte Metallnebel vermögen die gleiche Wirkung auszuüben[1]). Über die quantitativen Verhältnisse geben diese Versuche wenig Aufschluss. Die Gesamtmenge des zerstäubten Materials kann zwar durch Auswägen ermittelt werden. Wieviel davon aber im Reaktionsraum wirksam wird, ist nicht festzustellen; denn in den Zuführungswegen werden gröbere Anteile zurückgehalten. Wie-

[1]) Berl, Heise und Winnacker, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 453. 1928.

Tabelle 1. Oxydation von kolloi-
100 g Hexan.

Kautschuk Gramm	*Pb* Gramm	Luft Liter	Endgas Liter	Endgasanalyse				
				CO_2	C_nH_m	O_2	CO	N_2
0·08	0·07	60	61	2·8	1·0	4·2	2·0	90·0
0·08	—	60	60	3·6	1·2	3·5	2·2	89·5
0·85	0·72	60	59	2·9	0·8	4·1	2·1	90·1
0·85	—	60	59	3·8	1·1	3·2	2·0	89·9
0·92	0·85	60	59	2·6	1·0	4·3	1·8	90·3
0·92	—	60	60	3·5	0·8	2·9	1·0	91·8
0·92	1·05	60	61	3·0	1·1	3·9	1·8	90·2
0·92	—	60	60	4·8	0·9	2·8	1·2	90·3
0·92	1·00	60	60	2·6	1·4	4·9	1·9	89·2
0·92	—	60	59	4·5	0·7	3·7	1·6	89·5
1·12	0·82	60	61	2·9	1·2	4·1	1·2	90·6
1·12	—	60	61	3·4	1·0	3·5	1·9	90·2
1·12	1·13	60	60·5	2·6	1·1	4·0	1·3	91·0
1·12	—	60	60	3·4	1·2	3·7	1·9	89·8
1·12	1·32	60	59	3·0	1·3	3·6	1·8	90·3
1·12	—	60	59·5	3·9	1·2	4·0	1·4	89·5

weit die Teilchen sich dem molekularen Bereich nähern, ihre Wirkung grössenordnungsmässig der aus metallorganischen Verbindungen unmittelbar abgeschiedenen gleichkommen kann, ist gleichfalls nicht zu schätzen. Eine quantitative Beurteilung wird erst möglich, wenn das Metall schon zu Beginn des Versuchs im Brennstoff dispergiert ist und seine Konzentration wie Teilchengrösse bekannt sind.

Durch oszillatorische Entladung zwischen Metalldrähten wurde nach THE SVEDBERG[1]) mit modifizierter Schaltung[2]) das Metall im Brennstoff selbst zerstäubt. Als Stromquelle diente ein Transformator mit 110/25000 Volt. Er wurde gespeist mit 50periodischem Wechselstrom, von dem zwei Phasen verwendet wurden. Im Resonanzkreis lag eine Kapazität von 4000 cm und eine Selbstinduktion von 30000 cm. Nach diesem Verfahren entstehen kolloidale Metallösungen in organischen Medien, ohne dass dabei eine merkliche Kohlenstoffabscheidung oder Gasentwicklung zu beobachten ist. In Alkohol und anderen sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten sind solche Metallkolloide

[1]) THE SVEDBERG, Herstellung kolloidaler Lösungen anorganischer Stoffe.
[2]) Siehe spätere Mitteilung.

dalen Blei-Hexanmischungen.
Temperatur 400°.

Kondensat Gramm	H_2O Gramm	Siedebeginn °C	Siedeanalyse in Volumprozent					Kondensatanalyse je 100 g Hexan	
			65°	70°	75°	80°	85°	Gramm Bisulfit	Gramm $Ba(OH)_2$
70	6·0	68	—	9·5	88·5	90·5	98·0	2·79	0·41
69	9·0	64	1·0	15·0	86·0	88·0	91·0	3·24	0·43
71	4·0	68	—	6·5	88·0	91·0	96·0	1·57	0·38
70·5	6·0	66	—	13·2	81·0	84·5	90·0	2·60	0·46
69	5·0	69	—	6·0	89·0	94·0	98·5	2·66	0·47
69	10·0	65	—	12·5	76·0	89·5	90·0	3·19	0·44
70	3·0	70	—	5·5	86·5	90·0	94·5	2·49	0·41
70·5	5·0	64·5	0·5	23·0	71·0	85·0	89·0	3·29	0·43
71	4·0	68	—	8·0	87·0	91·5	97·0	2·97	0·37
70·5	6·0	65	—	14·5	85·0	88·0	92·5	3·37	0·49
71	4·5	68	—	7·5	88·5	91·5	96·0	2·67	0·32
69·5	7·0	66·5	—	23·5	86·0	89·4	92·0	3·68	0·43
70	6·0	68	—	7·5	89·0	94·0	97·0	2·28	0·23
69	10·0	64	2·0	16·5	80·0	88·0	95·0	3·16	0·37
69	3·0	68·5	—	4·0	86·0	93·0	96·0	2·37	0·31
69·5	5·0	64·5	0·5	22·9	79·5	89·0	92·0	3·45	0·38

nahezu unbegrenzt haltbar. Bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen wird ein Stabilisator notwendig. Das D. R. P. 260470 und Haurowitz[1]) empfehlen als solchen Kautschuk. Freundlicherweise stellte die I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, ein solches Präparat zur Verfügung, das infolge starker mechanischer Bearbeitung besonders leicht löslich war.

In der früher beschriebenen Anordnung[2]) werden solche Lösungen der Oxydation unterworfen mit Luftmengen, die zur vollständigen Verbrennung unzureichend sind. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Jedem Versuch ist ein Oxydationsversuch mit gleicher Menge Kautschuk ohne Metallzusatz angefügt. Gasanalyse und Siedekurve zeigen deutlich den Einfluss des Metalls bei gleichen Konzentrationen, wie sie bei Zusatz von metallorganischen Verbindungen zur Anwendung kamen (0·08 bis 1 Gewichtsproz.). Die Teilchengrösse wurde nach der Sedimentationsmethode aus dem Stokesschen Fallgesetz errechnet. Es ergab sich z. B. folgende Grössenverteilung:

[1]) Haurowitz, Kolloid-Ztschr. **40**, 139. 1926. [2]) Berl, Heise und Winnacker, loc. cit., S. 473.

Teilchen mit mehr als 100 $\mu\mu$ Radius = 49·5% der ges. Menge
„ zwischen 100 $\mu\mu$ u. 50 $\mu\mu$ „ = 31·9% „ „ „
„ „ 50 $\mu\mu$ u. 30 $\mu\mu$ „ = 9·4% „ „ „
„ mit weniger als 30 $\mu\mu$ „ = 8·2% „ „ „

Fig. 1 zeigt die Sauerstoffbilanz von drei Versuchen mit verschiedenen Kautschuk- und Bleikonzentrationen. Von 100 Teilen Sauerstoff sind die angegebenen prozentualen Anteile in eine chemische Reaktion eingetreten, der Restbetrag — mit O_2 gekennzeichnet — ist als freier Sauerstoff verblieben.

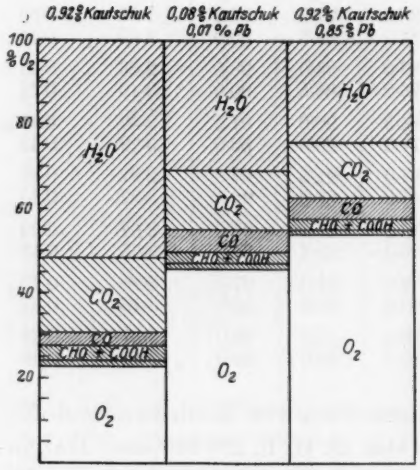


Fig. 1.
Sauerstoffbilanz einiger Oxydationsversuche mit Zusatz von Kautschuk und Blei.

Gegenüber der Anwendung metallorganischer Klopffeinde ist die beobachtete Wirkung in allen Fällen geringer. Berücksichtigt man, dass bei gleicher Menge hier Teilchen von der Grössenordnung $300 \cdot 10^{-8}$ cm, dort Metall in molekularer Dimension von der Grösse $4{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ (für das Bleimolekül) wirksam ist, so ist dieser Unterschied nicht erstaunlich.

Versuche mit gleichem Ziel unternahmen Olin, Read und Goos[1]), sowie Sims und Mardles[2]) an Vergasermotoren. Sie erzeugen kolloidale Lösungen von Schwermetallen im Brennstoff durch pyrogene Zersetzung metallorganischer Verbindungen. Mit diesen Metallösungen haben sie eine klopffeindliche Wirkung nicht einwandfrei beobachten können.

Schon unterhalb der Selbstentzündungstemperatur beginnt die Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit der Bildung ungesättigter und sauerstoffhaltiger Bruchstücke. Moureu[3]) und Callendar[4]) beobachten das Auftreten von Peroxyden, die sie als Herde der Detonation und damit des Klopfens ansprechen.

---

[1]) Olin, Read und Goos, Ind. Eng. Chem. **18**, 1316. 1926. [2]) Sims und Mardles, Trans. Faraday Soc. **22**, 363. 1926. [3]) Moureu, C. r. **184**, 413. 1927. [4]) Callendar, Engineering **147**, 187, 210. 1927.

Im Sinne der früheren Darlegungen[1]) verläuft die Oxydation der Kohlenwasserstoffe über eine Reihe von Zwischenreaktionen. Der Beginn der Verbrennung besteht in der Auflockerung und Lösung der *C—H*-Bindung. Die Anlagerung von molekularem Sauerstoff an das gesättigte Molekül ist nicht denkbar.

Produkte dieser Wasserstoffabspaltung sind energiereiche Radikale:

$$\begin{array}{l} R \\ CH_2 \\ CH_3 \end{array} + Q = \begin{array}{l} R \\ C \\ CH_3 \end{array} + 2\,H- \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} R \\ CH_2 \\ CH \end{array} + 2\,H-. \qquad \text{(I)}$$

An welchem Kohlenstoffatom diese Abspaltung stattfindet, bzw. ob ein oder mehrere *H*-Atome abgespalten werden, ist nicht festzustellen.

Durch spektroskopische Arbeiten von Bonhoeffer und Haber[2]) ist die Existenz solcher Radikale sichergestellt. Sie konnten das Dicarbon C_2 und das Methin CH— in der Bunsenflamme beobachten. Aus andersartigen Versuchen berechnet Paneth[3]) die Halbwertzeit des Methyls mit $5{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ Sekunden.

Die Loslösung von Wasserstoff ist endotherm. Die Oxydation bedarf einer Aktivierungswärme, die nach Gleichung (I) etwa der Sprengungsenergie der *C—H*-Bindung entsprechen muss. Sagulin[4]) hat aus Beobachtungen über Explosionstemperaturen diese Aktivierungswärme mit 64000 Cal berechnet in genügender Übereinstimmung mit Grimm[5]), der 92000 Cal angibt.

Die Ausbeute der Reaktion (I), d. h. die Menge der entstehenden wasserstoffarmen Radikale, ist davon abhängig, in welchem Masse die Gleichgewichtslage durch Anwesenheit eines Wasserstoffacceptors zugunsten der rechten Seite gestört wird. Wie aus der Habilitationsschrift Habers[6]) hervorgeht, ist die Wasserstoffbildung bei Abwesenheit von Sauerstoff gering. Unter diesen Umständen wird die Spaltung der *C—C*-Bindung bevorzugt. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird der abgespaltene Wasserstoff im Augenblick seines Entstehens wegoxydiert und die Möglichkeit zu neuer Abspaltung geschaffen.

[1]) Berl, Heise und Winnacker, loc. cit. [2]) Bonhoeffer und Haber, Z. physikal. Chem. **137**, 263. 1928. [3]) Paneth, Berl. Ber. **62**, 1335. 1929. [4]) Sagulin, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 275. 1928. [5]) Grimm, Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XXIV, S. 536. [6]) Haber, Habilitationsschrift. München 1896.

Die Verbrennung des vom Kohlenwasserstoff losgelösten atomaren Wasserstoffs verläuft nach den Arbeiten von BONHOEFFER und REICHARD[1]) und BONHOEFFER und HABER[2]) über das Hydroxyl OH:

$$2H + O_2 = 2OH. \tag{II}$$

Dieses reagiert einerseits mit weiterem atomarem Wasserstoff unter Wasserbildung:

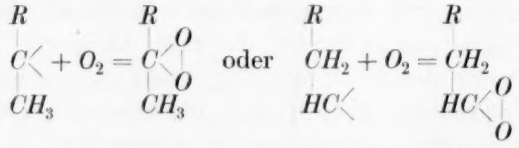
$$OH + H = H_2O. \tag{III}$$

Das Hydroxyl vermag andererseits den gesättigten Kohlenwasserstoff unter positiver Wärmetönung zu dehydrieren:

$$R \,.\, CH_3 + OH = R \,.\, \dot{C}H_2 + H_2O. \tag{Ia}$$

Diese Reaktion liefert ebenfalls Radikale. Die Hydroxyle bilden gewissermassen die Verzahnung zweier Oxydationsprozesse, der Wasserstoff- und der Kohlenwasserstoffverbrennung. Es erklärt sich daraus die Bedeutung, welche anwesende Feuchtigkeit bei Oxydationsvorgängen hat.

Die nach Gleichung (I) oder (Ia) entstandenen Kohlenwasserstoffradikale lagern leicht molekularen Sauerstoff an, wie schon in der früheren Mitteilung ausgeführt wurde[3]):



(IV)

Die in der Gleichung angenommene Konstitution des Peroxyds ist hypothetisch, da es als Zwischenprodukt bei der Oxydation niemals isoliert erhalten werden konnte. MOUREU[4]) und CALLENDAR[5]) haben das Entstehen der Peroxyde nur durch den Nachweis des aus ihnen bei der Zersetzung freiwerdenden aktiven Sauerstoffs beweisen können.

Haben sich Peroxyde bis zu einer gewissen Konzentration angereichert, so zerfallen sie turbulent und leiten zu den Endprodukten der Verbrennung CO_2 und H_2O über. Diese Endprodukte sind Träger sowohl der Reaktionswärme, als auch der anfangs zugeführten Aktivierungsenergie. Auf Grund ihres angeregten Zustands werden sie durch Strahlung und mechanischen Stoss ihre Energie an Moleküle der Reaktionsteilnehmer abgeben. Durch diese sekundäre Aktivierung

[1]) BONHOEFFER und REICHARD, Z. Elektrochem. **34**, 652. 1928. [2]) BONHOEFFER und HABER, loc. cit. [3]) BERL, HEISE und WINNACKER, loc. cit. [4]) MOUREU, loc. cit. [5]) CALLENDAR, loc. cit.

werden neue Moleküle des Ausgangsstoffs zu einem Zustand angeregt, der oberhalb des durchschnittlichen Energieinhalts der Gesamtzahl der Moleküle liegt. Durch Energieübertragung werden demnach erneut Moleküle zu chemischer Reaktion befähigt. Von den Endprodukten einer jeden Reaktion gehen Ketten im Sinne BODENSTEINS[1]) aus, die sich fortpflanzen, solange die Energieübertragung ausschliesslich an Moleküle der Ausgangsstoffe stattfindet. HABER und BONHOEFFER weisen darauf hin, dass solche Kettenreaktionen sich unter anderem auch in der Bunsenflamme abspielen.

Treffen die Ketten auf die Wandflächen des Gefässes oder auf Fremdbestandteile, die neben den Reaktionsteilnehmern zugegen sind, so teilen sie diesen gleichfalls Energie mit. Diese Energiemenge geht aber der Reaktion verloren. An Wandungen und Fremdbestandteilen werden diese Ketten abreissen. Es erklärt sich daraus zum Teil der grosse Einfluss von Form und Grösse der Reaktionsgefässe bei Untersuchungen an derartigen Systemen [siehe BERL und FISCHER[2])].

Solche Kettenreaktionen zieht EGERTON[3]) heran, um die Wirkung der metallorganischen Klopffeinde zu erklären. Nach ihm nehmen die aus der organischen Bindung freiwerdenden Metallteilchen der Klopffeinde beim Zusammenstoss mit aktiven Molekülen deren Energie auf, entziehen sie der weiteren Reaktion und bewirken das Abreissen der Ketten. Sie wirken als Grenzwand in ähnlichem Sinne wie der Gesteinsstaub, der beim Ablauf einer Schlagwetterexplosion die Reaktion zum Stillstand bringt. Nach dieser Auffassung nehmen die Metallteilchen an einer chemischen Reaktion nicht teil. Sie nehmen lediglich Energie auf und entziehen sie den Reaktionsteilnehmern. Für ihre chemische Beschaffenheit werden demnach keinerlei Voraussetzungen gemacht. Sie sollten um so besser wirken, je grösser ihre spezifische Wärme ist, und je schneller die Wärme von den Teilchen aufgenommen wird.

Legt man diese Auffassung zugrunde, so müssten beispielsweise Metalloxyde, wenn sie in gleich feiner Verteilung in den Reaktionsraum gebracht werden, dieselbe klopffeindliche Wirkung haben wie die hochdispersen Metalle. Stellt sich aber eine andere Wirkung der Metalloxyde ein, so kann die Auffassung, dass lediglich durch Energie-

[1]) BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **22**, 53. 1916. [2]) BERL und FISCHER, Z. Elektrochem. **30**, 29. 1924. [3]) EGERTON, Bericht der Reunion Chimie physique. Paris 1928.

entziehung mittels der dispergierten Metalle die Reaktionsketten abreissen, nicht mehr aufrechterhalten werden.

Um hierüber eine Entscheidung fällen zu können, wurden in der früher benutzten Apparatur (S. 478) die Metalle Blei und Eisen durch deren Oxyde ersetzt. Die Zerstäubung von Oxyden im elektrischen Lichtbogen erwies sich als unmöglich, da die aus Bleioxyd oder Magnetit gegossenen Pole zu geringes elektrisches Leitvermögen haben. Die Oxydnebel lassen sich besser herstellen, indem man den Lichtbogen zwischen den Metallpolen in einer Sauerstoffatmosphäre übergehen lässt.

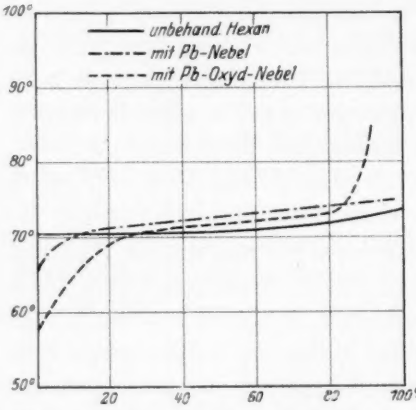


Fig. 2. Siedekurve des Hexans nach der Oxydation in Gegenwart von Blei- bzw. Bleioxydnebeln.

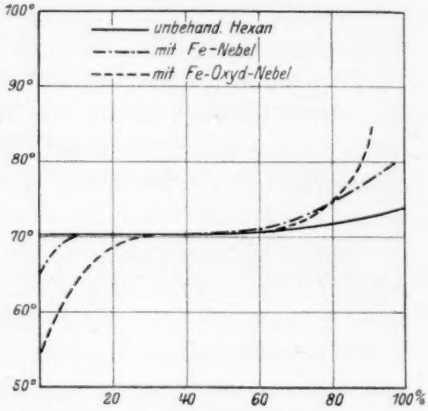


Fig. 3. Siedekurve des Hexans nach der Oxydation in Gegenwart von Eisen- bzw. Eisenoxydnebeln.

Tabelle 2. Hexanoxydation.

Fe Gramm	Luft Liter	O_2 Liter	Endgas Liter	Endgasanalyse					Kondensat Gramm
				CO_2	C_nH_m	O_2	CO	N_2	
									1. mit Eisen-
16·4	60	6	61	2·9	1·5	4·5	3·0	88·1	69
—	60	1	62	3·9	1·5	4·0	2·0	88·6	71
16·0	61	6	62	2·8	1·4	4·2	2·8	88·8	70
—	60	1	61·5	3·2	1·6	4·4	3·0	87·8	71
									2. mit Blei-
18·2	60·5	2	60·5	3·8	2·0	3·9	3·0	87·3	71
—	60	1·1	60·5	4·2	1·2	3·8	2·2	88·6	70
19·4	61	2	61	4·0	2·2	3·7	2·6	87·5	69
—	61	1	60	3·8	2·0	4·1	2·3	87·8	70

Die zur Oxydation des Brennstoffs notwendige Luft gelangt mit Hexandampf beladen unmittelbar in den Reaktionsraum. Durch das Zerstäubungsgefäss strömt eine gemessene, überschüssige Menge Sauerstoff, die das im Lichtbogen verdampfende Metall mit Sicherheit zu oxydieren vermag. Aus der Gewichtsabnahme der Metallpole wird dieser Überschuss jeweils berechnet und dem anschliessenden Leerversuch zugesetzt.

Tabelle 2 und Fig. 2 und 3 zeigen die Ergebnisse.

Fig. 4 zeigt eine Sauerstoffbilanz, wie sie aus Versuchen mit Metall- und Metalloxydnebeln, sowie bei Zusatz von wechselnden Mengen der metallorganischen Verbindungen errechnet worden ist.

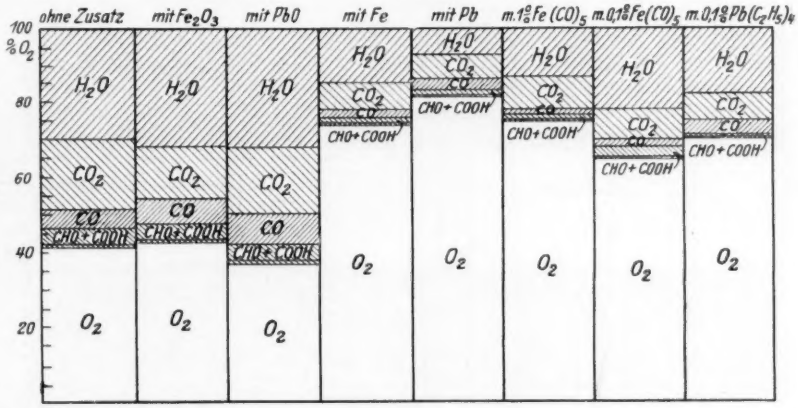


Fig. 4. Sauerstoffbilanz von Oxydationsversuchen unter Zusatz von Metall- und Metalloxydnebeln, sowie von $Fe(CO)_5$ und $Pb(C_2H_5)_4$.

100 g Hexan. Temperatur 400°.

Kondensat Gramm	H_2O Gramm	Siedebeginn ° C	Siedeanalyse in Volumprozent					Kondensatanalyse je 100 g Hexan	
			60°	65°	70°	75°	80°	Gramm Bisulfit	Gramm $Ba(OH)_2$
oxydnebeln.									
69	6·5	54	6·0	11·0	29·0	81·0	87·5	3·80	0·40
71	6·0	54	3·0	8·0	19·5	86·5	86·5	3·62	0·42
70	6·5	55	3·5	10·5	27·0	82·0	88·0	3·54	0·41
71	6·5	54	4·0	9·5	26·0	80·5	87·0	3·44	0·43
oxydnebeln.									
71	6·0	56	4·5	10·0	24·0	86·0	90·0	3·72	0·39
70	5·0	58	4·0	11·0	25·0	82·5	91·0	3·68	0·48
69	4·5	57	4·0	10·0	29·0	83·0	90·5	3·12	0·36
70	6·0	57	5·0	11·5	28·0	81·0	89·5	3·20	0·40

Zwischen den Versuchen bei An- oder Abwesenheit der fein zerstäubten Metalloxyde (siehe die ersten drei Diagramme) ist kein wesentlicher Unterschied zu bemerken, dagegen ein sehr erheblicher, wenn man damit die Versuchsergebnisse vergleicht, welche mit dispersen Metallen und technisch angewandten Klopffeinden erhalten werden (vgl. Reihe 1 bis 3 mit jenen Reihe 4 bis 8).

Es gilt noch zu prüfen, ob aus dem Zerstäubungsgefäss im ersten Falle nur Metall, im anderen Falle nur Oxyd in den Reaktionsraum gelangt. Fig. 5 zeigt die Anordnung, in der unter den gleichen Strö-

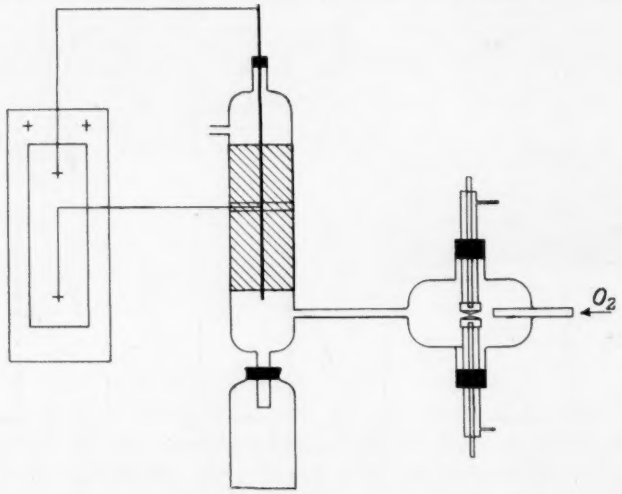


Fig. 5. Versuchsanordnung zur Herstellung von Metall- und Metalloxydnebeln.

mungsverhältnissen wie bei den Oxydationsversuchen, Metall in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre zerstäubt wurde. Da die Nebel sehr dispers sind, schlagen sie sich nur schwer vollständig nieder.

Nach Verlassen des Zerstäubungsgefässes treten die Nebel in ein senkrecht angeordnetes Rohr von 40 mm Durchmesser ein. Dieses ist aussen mit einem Stanniolbelag versehen. Durch das Innere ist in senkrechter Richtung ein 2 mm starker Kupferdraht gespannt. Nach den Angaben Franz Fischers[1]) wird das Rohr mit den Sekundärklemmen eines starken Induktoriums verbunden. Die durch das elektrische Feld niedergeschlagenen Nebel fallen in ein dicht verschliess-

[1]) Franz Fischer und Peter, Brennstoffchemie, S. 108. 1929.

bares Gefäss. Die niedergeschlagenen Stoffe werden mittels einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme auf ihre chemische Zusammensetzung geprüft. Die beigefügten Diagramme (Fig. 6 bis 9) zeigen, dass im Stickstoffstrom reines Metall, frei von oxydischen Beimengungen, im

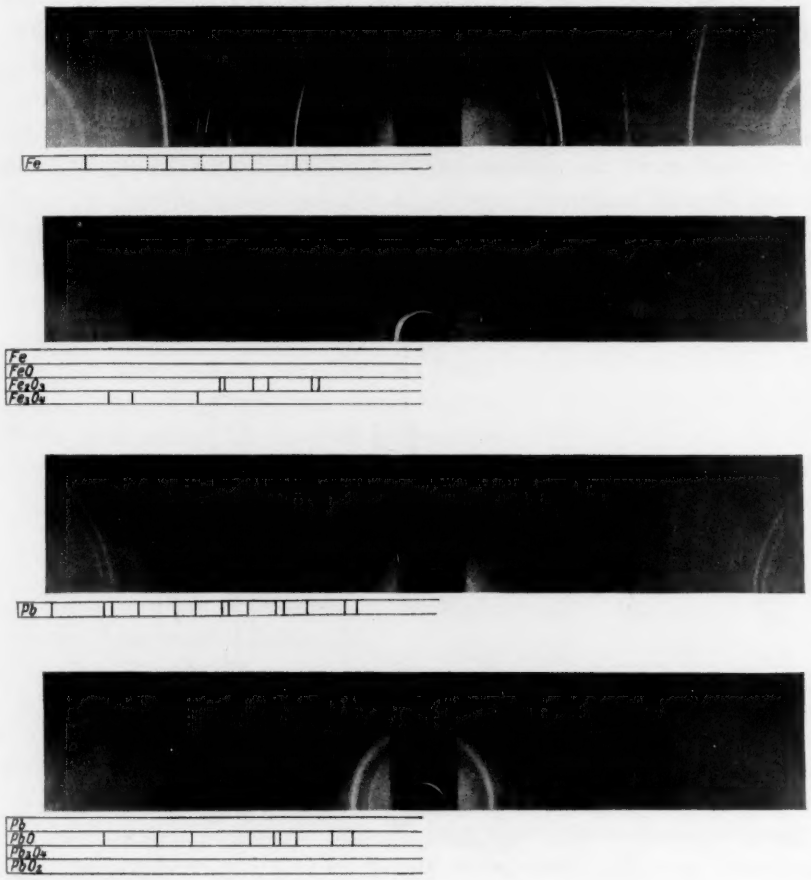


Fig. 6 bis 9.

Sauerstoffstrom ausschliesslich oxydiertes Material gewonnen worden ist. Das Diagramm des oxydierten Eisens zeigt ein Gemisch von Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd an. Das Diagramm des oxydierten Bleies enthält lediglich die Linien des gelben Bleioxyds.

Aus den Versuchen geht eindeutig hervor, dass die Teilnahme der dispersen Metalle sich nicht auf eine Energieaufnahme beschränkt,

dass sie vielmehr durch eine chemische Zwischenreaktion zu deuten ist.

Die Herstellung der Metalloxydnebel im Sauerstoffstrom bedeutet gegenüber der Zerstäubung in Stickstoffatmosphäre[1]) eine Änderung der Versuchsbedingungen, die auf die Grösse der Metalloxydteilchen im Vergleich zum dispergierten freien Metall von Einfluss sein könnte.

Wird durch die sofortige Verbrennung des Metalls im elektrischen Lichtbogen ein Zusammenballen der Teilchen hervorgerufen, so wäre auf Grund der verringerten Oberfläche verständlich, warum die Metalloxydnebel nicht die gleiche oxydationshindernde Wirkung wie die freien Metalle haben.

Eine andere Versuchsanordnung (Fig. 10) soll die Möglichkeit, dass sich im Lichtbogen kleine Teilchen zu grösseren kondensieren,

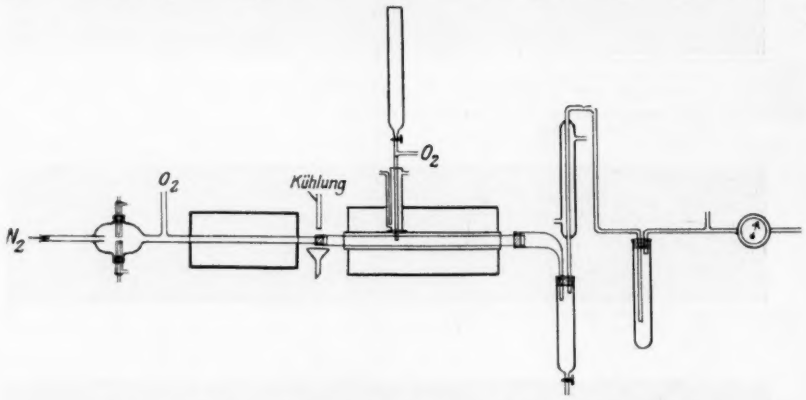


Fig. 10. Oxydation von Hexan mit Zusatz von Eisenoxydnebeln.

ausschliessen. Die Metallnebel werden auf die früher beschriebene Art im Stickstoffstrom erzeugt. Nach dem Austreten aus dem Zerstäubungsgefäss wird ihnen eine Menge Sauerstoff zugemischt, die ausreicht, um alles dispergierte Metall zu Oxyd zu verbrennen. Das mit Metallnebeln beladene Stickstoff-Sauerstoffgemisch passiert ein Quarzrohr, dass in einem Platinofen auf 1100° erwärmt wird. Hier wird das Metall oxydiert, ohne dass bei der gegenüber dem Lichtbogen niedrigen Temperatur die Gefahr des Zusammensinterns besteht. Die so entstandenen Metalloxydnebel werden gekühlt und gelangen in den eigentlichen Reaktionsraum. In der früher beschriebenen Weise[2])

[1]) Berl, Heise und Winnacker, loc. cit. [2]) Berl, Heise und Winnacker, loc. cit.

wird in den auf 400° erhitzten Ofen durch eine wassergekühlte Düse das Hexan-Luftgemisch seitlich unmittelbar in die temperaturkonstante Zone eingeführt. Die Kondensation der Dämpfe sowie die Untersuchung der Oxydationsprodukte erfolgt auf die beschriebene Art. Bei dieser Art der Darstellung waren die Oxydteilchen so hochdispers, dass sie mit dem Endgas bis in die Zuleitungen der Gasuhr gespült wurden.

Aus der Gewichtsdifferenz der Metallpole vor und nach dem Versuch ergibt sich die Gesamtmenge des zerstäubten Metalls. Die Gewichtszunahme des Zerstäubungsgefässes zeigt die Anteile an, welche sich abgesetzt haben, ohne mit Sauerstoff in Reaktion getreten zu sein. Durch Auswiegen des Quarzrohres ermittelt man die Metallmenge, die Sauerstoff zur Oxydation verbraucht hat, jedoch nicht in den Reaktionsraum gelangt ist. Aus diesen Zahlen lässt sich errechnen, wieviel Metalloxyd im Reaktionsraum wirksam geworden ist und wieviel Sauerstoff zur Verbrennung des Metalls verbraucht worden ist. Der Überschuss wird dem unter gleichen Bedingungen ohne Zerstäubung vorgenommenen Leerversuch zugesetzt.

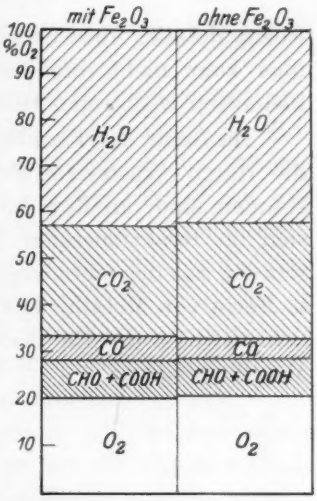


Fig. 11. Sauerstoffbilanz von Oxydationsversuchen mit Zusatz von Eisenoxyd.

Bei dieser Versuchsanordnung erwärmt der aus dem heissen Quarzrohr in den Reaktionsraum eintretende Stickstoff das Brennstoff-Sauerstoffgemisch sehr stark; die Ergebnisse (Tabelle 3 und Fig. 11) zeigen infolgedessen ein weiteres Fortschreiten der Verbrennung, als es bei früheren Versuchen zu beobachten war.

Der Vergleich der beiden Versuche mit und ohne Zusatz von Metalloxydnebeln zeigt, dass die Metalloxyde auf den Oxydationsverlauf keinen Einfluss ausüben. Der Unterschied in der Menge der Verbrennungsprodukte bewegt sich um die geringen Abweichungen, die bei den Versuchen unvermeidlich sind.

Die jetzt gewählte Versuchsanordnung gewährleistet, dass die Metalloxydteilchen, da sie in gleicher Weise im Stickstoffstrom zerstäubt sind, dieselbe Grössenordnung haben wie die dispergierten

Tabelle 3. Hexanoxydation
100 g Hexan

Gesamtmenge Fe Gramm	N_2 Liter	O_2 Liter	Endgas Liter	Endgasanalyse				
				CO_2	C_nH_m	O_2	CO	N_2
12·5	48	15·5	66	6·4	4·2	6·0	1·4	82·0
—	48	13·0	65	6·5	4·1	5·8	1·3	82·3
18·5	48	17·5	65	6·5	6·8	5·0	2·8	78·9
—	48	16·0	63	7·0	7·0	5·3	2·5	78·2

freien Metalle. Ihre Unwirksamkeit dem Verbrennungsverlauf gegenüber kann nicht ihre Ursache in einer durch Zusammenballen verkleinerten wirksamen Oberfläche haben.

Im Sinne der Reaktion (IV) (S. 166) lagern organische Radikale, die durch Wasserstoffabspaltung aus dem Kohlenwasserstoff entstanden sind, an ihre Lücken molekularen Sauerstoff an. Befindet sich im Reaktionsraum Metall, das entweder durch pyrogene Zersetzung aus der metallorganischen Verbindung freigeworden, oder das in Form von Metallnebeln eingeführt worden ist, so besteht die Möglichkeit, dass die Radikale an Stelle des Sauerstoffs an ihre Lücken Metall anlagern:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ C\langle \\ | \\ CH_3 \end{array} + Pb = \begin{array}{c} R \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array} = Pb. \qquad \text{(V)}$$

PANETH[1]) hat gezeigt, dass Radikale wie das Methyl imstande sind, mit Metall unter Bildung organischer Metallverbindungen zu reagieren. Hat die Reaktion (V), die zur Bindung der Radikale führt, vor der Sauerstoffanlagerung nach (IV) den Vorzug, so ist dadurch eine Hemmung des Reaktionsverlaufs bedingt; denn es fehlt der Verbrennung die Beschleunigung, die ihr bei Abwesenheit von Metall durch den turbulenten Zerfall der Peroxyde erteilt wird.

Die Unbeständigkeit der metallorganischen Verbindungen bei hohen Temperaturen bewirkt, dass das Metallatom sehr schnell durch pyrogenen Zerfall aus der metallorganischen Verbindung wieder in Freiheit gesetzt und zu erneuter Reaktion befähigt wird. Indem es so zwischen dem atomaren Zustand und der organischen Bindung

[1]) PANETH, loc. cit.

mit Eisenoxydnebeln.
Temperatur 400°.

Kondensat Gramm	H_2O Gramm	Siedebeginn °C	Siedeanalyse in Volumprozent					Kondensatanalyse je 100 g Hexan	
			65°	70°	75°	80°	85°	Gramm Bisulfit	Gramm $Ba(OH)_2$
64	10	54	12·0	26·5	82·0	88·0	93·5	4·0	0·24
65	10·5	55	11·0	24·0	81·0	88·0	94·0	3·98	0·22
63	11·0	58	15·0	22·0	84·5	86·0	92·0	4·01	0·23
64	11·0	57	14·5	21·0	82·0	87·5	91·5	4·22	0·23

pendelt, vermag es trotz geringer Konzentration eine grosse Zahl Radikale zu binden und der Oxydation zu entziehen.

Die aus der Metallverbindung freiwerdenden Radikale unterliegen unter geänderten Reaktionsbedingungen der Polymerisation, ohne dass sie unter Peroxydbildung Herde einer Detonation werden können.

Die Beobachtung MITTASCHS[1]), dass sich Eisencarbonyl mit metallischen Peroxyden unter Wärmeentwicklung und Kohlenoxydabspaltung zu Eisenoxyd umsetzt, weist einen anderen Weg, die Einwirkung der Schwermetalle auf den Vorgang der Peroxydbildung zu deuten. Bei eigenen Versuchen zersetzte sich Eisencarbonyl bei Zusatz von Benzoylsuperoxyd, das in Benzin gelöst war, stürmisch unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Bildung von Eisenoxydhydrat.

Hat sich im Reaktionsraum nach Gleichung (IV) die Anlagerung von Sauerstoff an das Radikal vollzogen, so bewirkt das anwesende Metall den unmittelbaren Zerfall dieses Peroxyds:

$$\begin{array}{l} R \\ | \\ C\langle \begin{array}{l} O \\ | \\ O \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,Pb = \begin{array}{l} R \\ | \\ C\langle \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,PbO. \qquad \text{(VI)}$$

Ein derartiger Vorgang wird auch von CALLENDAR[2]) angenommen. Nach seiner Anschauung wird das Peroxyd in flüssiger Phase von dem durch thermische Zersetzung freiwerdenden Metall reduziert.

Nach MOUREU[3]) werden die oxydationsfeindlichen Katalysatoren, die von ihm „Antioxygene" genannt werden, dadurch wirksam, dass sie selbst der Autoxydation unterworfen sind. Aus ihnen entstandene Peroxyde reduzieren die aus dem Substrat gebildeten in derselben Art,

[1]) MITTASCH, Z. angew. Chem. **41**, 827. 1928. [2]) CALLENDAR, loc. cit.
[3]) MOUREU, loc. cit.

wie sich H_2O_2 und MnO_2, PbO_2 gegenseitig reduzieren. Bei dieser Vorstellung ist allerdings nicht einzusehen, warum Metalloxyde, die gleichfalls in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen vermögen, diese Reduktion nicht bewirken.

Da die Oxyde des Bleies und Eisens die oxydationsfeindliche Wirkung der freien Metalle nicht teilen, ist die Vorstellung, welche den Vorgang lediglich auf das mechanische Abreissen von Energieketten zurückführt, unhaltbar geworden.

Es muss vielmehr angenommen werden, dass die aus der metallorganischen Verbindung freigewordenen oder als Nebel zugesetzten Metalle eine Zwischenreaktion bewirken, die den Oxydationsvorgang stört.

Diese Zwischenreaktion besteht entweder darin, dass sich das Metall an die durch Wasserstoffabspaltung entstandenen Lücken anlagert und dadurch die Entstehung von Peroxyden verhindert. Oder es werden entstandene Peroxyde durch das Metall bzw. durch aus dem Metall entstandene Peroxyde reduziert. Nach welcher von diesen Reaktionen sich die oxydationsfeindliche Wirkung des Bleies und Eisens vollzieht, muss durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Die Flüssigkeitsaufnahme disperser Massen und ihre Beziehung zu Hydrophilie, Quellung und Sedimentation.

Von

H. Freundlich und W. Sachs.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 29.)

Es wird ein Apparat beschrieben, mit dem Saugversuche an verschiedenen dispersen Massen und verschiedenen Flüssigkeiten (Lösungen) angestellt werden. Aus dem Unterschied des Saugverhaltens bei verschiedenen Massen bezw. verschiedenen Flüssigkeiten werden Schlüsse auf Hydrophilie und Quellungsfähigkeit gezogen. Mit den Saugversuchen werden Sedimentationsversuche in den gleichen Lösungen verglichen.

I. Saugversuche mit reinen Flüssigkeiten.

Um das Jahr 1900 hat sich W. Spring[1]) in einer Reihe von Arbeiten mit dem Problem der Quellung von Sanden und Tonen beschäftigt. Er untersuchte die Wasseraufnahme von Böden im Hinblick auf geologische Fragen. Zu seinen Versuchen verwandte er einen Apparat, der den Druck zu messen gestattete, wie er beim Ansaugen von Wasser durch eine sandige oder tonige Masse entsteht. Eine mit der Saugmasse gefüllte Zelle war unten durch eine Membran verschlossen und oben mit einem Manometer verbunden. Tauchte man nun die Zelle in Wasser, so wurde durch die Membran Flüssigkeit angesaugt, und diesen Vorgang konnte man am Manometer verfolgen. Ähnliche Verfahren sind seitdem besonders in agrikulturchemischen Untersuchungen angewandt worden. So haben Joffe und Mac Lean[2]) einen Apparat benutzt, der ähnlich wie unser im folgenden beschriebene Apparat die Saugwirkung durch einen entstehenden Unterdruck misst. Ihre Versuchsanordnung hat aber den grossen Nachteil, dass sie keine Aussagen über die Dicke der durchtränkten Schichten gestattet. Die durchtränkte Schicht wird also bei jeder Substanz verschieden sein. F. Hardy[3]) schreibt in einer Kritik dieser Arbeit, dass die „Leitungs-

[1]) W. Spring, Ann. Soc. Geol. Belg. **28**. 1901; **29**. 1902. Bull. Soc. Belg. Geol. 17. 1903. Bull. Acad. Belg. **37**, 790. 1899. [2]) Joffe und Mc. Lean, Soil Science 20, 169. 1925. [3]) F. Hardy, Soil Science **24**, 71. 1927.

fähigkeit" der Böden für Wasser vernachlässigt wird. Wir glauben, dass diese Fehler in unserer Apparatur, die mit einer völlig konstanten und definierten Schichtdicke arbeitet, vermieden werden.

1. Obwohl, wie SPRING angibt, der entstehende Überdruck in der Zelle einer Quellung entgegenwirkt, schien uns das Prinzip doch geeignet zur Untersuchung des allgemeinen Verhaltens disperser Massen gegenüber Flüssigkeiten. Allerdings war es dazu notwendig, den zunehmenden Druck während des Versuchs zu vermeiden und trotzdem den Verlauf des Ansaugens verfolgen zu können. Es gelingt dies leicht durch eine Umkehrung der SPRINGschen Versuchsanordnung: Die Zelle wird mit der Flüssigkeit gefüllt und die Membran von aussen mit der zu durchtränkenden Schicht in Berührung gebracht. Gemessen wird jetzt der Unterdruck der in der Zelle durch die Abnahme des Flüssigkeitsvolumens entsteht. Dieser Unterdruck ist ein direktes Mass für das Flüssigkeitsvolumen, das die disperse Masse aufgenommen hat.

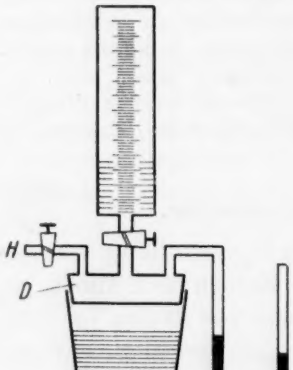


Fig. 1.

Als Zelle verwandten wir in unseren Versuchen einen Glasfiltertiegel von Schott u. Gen., Jena, mit eingeschliffenem Deckel (*D*) (siehe Fig. 1), worin einHahn (*H*) zum Druckausgleich dient, während ein weiterer Hahn die Verbindung mit einem kalibrierten Flüssigkeitsbehälter herstellt. Ausserdem ist der Tiegel mit einem Manometer verbunden, das die Druckänderungen im Innern des geschlossenen Tiegels abzulesen gestattet. Der untere Ansatz (*S*) des Tiegels wird mit der Saugmasse gefüllt[1]). Der Ansatz mit Saugmasse wird durch eine lose (nicht luftdicht) angelegtes Glasplättchen (*P*) nochmals abgeschlossen, damit die imprägnierte Masse möglichst wenig Wasser durch Verdampfung nach aussen abgibt. Zu Beginn des Versuchs wird aus dem Behälter eine definierte Flüssigkeitsmenge in den Tiegel eingelassen: Die beiden Hähne werden hierauf sofort geschlossen, worauf die Messung beginnt.

Das weitporige Glasfilter (*G*) ist praktisch sofort durchtränkt und gibt die Flüssigkeit an die Saugmasse weiter. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Durchtränkung des Filters zur Geschwindigkeit der Durchtränkung der Saugmasse ist so gross, dass bei Beobachtung des

[1]) Es ist darauf zu achten, dass diese Packung recht dicht ist, was am besten durch Einpressung mit einem Spatel erreicht wird. Nur so wird ein Aufsteigen von Luftblasen durch das Glasfilter zu Beginn des Versuchs vermieden.

zeitlichen Verlaufs nur letztere massgebend ist. Mit zunehmender Aufsaugung sinkt die Flüssigkeitshöhe in der Zelle; es entsteht ein Unterdruck, der am Manometer abgelesen wird. In den ersten Minuten steigt der Unterdruck sehr rasch an, so dass häufige Ablesungen notwendig sind. Allmählich kommt die Aufsaugung zum Stillstand. Diesen Sättigungszustand nehmen wir als praktisch erreicht an, wenn das Manometer über 10 Minuten Konstanz zeigt. Bei weitaus den meisten Stoffen änderte sich (nach einer Konstanz von 10 Minuten) der Manometerstand nicht mehr. Der Versuch wird dann abgebrochen und der Tiegelansatz durch Ausspritzen mit einem scharfen Wasserstrahl gereinigt. Das Trocknen des Filters geschieht durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und nachheriges Durchsaugen von Luft.

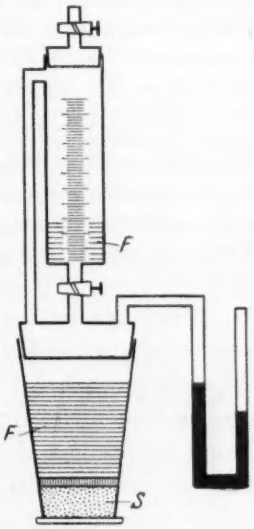


Fig. 2.

Verläuft der Saugvorgang sehr rasch, wie z. B. beim Quarz, so fällt der zeitliche Fehler ins Gewicht, der durch langsames Einfliessen der Flüssigkeit entsteht. Der Druckausgleichhahn kann nämlich erst geschlossen werden, wenn sich das gesamte Volumen in der Zelle befindet, und bis dahin kann unter Umständen ein beträchtliches Aufsaugen bereits stattgefunden haben. Wir haben deswegen in einem modifizierten Apparat das kalibrierte Gefäss durch den Druckausgleichhahn mit der Zelle verbunden, wie Fig. 2 zeigt. Natürlich muss der Flüssigkeitsbehälter jetzt nach aussen mit einem Hahn verschlossen werden. Diese Anordnung erlaubt es nun, Flüssigkeiten vom Behälter in die Zelle fliessen zu lassen, ohne dass in dem mit dem Manometer verbundenen System der Druck geändert wird. Sobald aber die ersten Anteile der Flüssigkeit in die Saugmasse dringen, entsteht der zu beobachtende Unterdruck. Darüber hinaus gestattet aber dieser Apparat auch das Arbeiten mit Flüssigkeiten höheren Dampfdruckes; man muss nur vor Beginn des Versuchs die Einstellung des Partialdruckes der betreffenden Flüssigkeit in dem System abwarten und diesen Punkt des Manometers als Nullpunkt einführen. Der Einfachheit halber werden wir im folgenden den Apparat als den „geschlossenen Apparat" bezeichnen im Gegensatz zum vorher beschriebenen „offenen Apparat". Wir haben im Verlauf

der Untersuchungen mit verschiedenen offenen und geschlossenen Apparaten gearbeitet, die durch die Bezeichnung *A*, *B* usw. voneinander unterschieden sind.

Die Empfindlichkeit des Manometerausschlags hängt von der Grösse des Luftvolumens ab, das durch Sinken des Wasserspiegels ausgedehnt wird. Zur Erzielung grosser Ausschläge empfiehlt es sich also, die Zelle möglichst völlig mit Flüssigkeit zu füllen und so das zu verdünnende Volumen möglichst klein zu machen. Wir erhalten so grösste Ausschläge pro Volumen aufgesaugter Flüssigkeit. Das auf diese Weise hergestellte kleine Luftvolumen verhindert bei der offenen Apparatur eine über die sonstigen Versuchsfehler hinausgehende Temperaturabhängigkeit. Dagegen erwies sich die geschlossene Apparatur, bei der ja die durch die Flüssigkeit verdrängte Luft im System bleibt, als stark temperaturabhängig. Schwankungen von 1° in der Temperatur des Laboratoriums ergaben Manometerausschläge bis zu 4%. Wir machten deshalb die Versuche mit dem geschlossenen Apparat im thermokonstanten Raum bei einer Temperatur von 19° C. Ausgleich der Temperatur zwischen Apparat und Umgebung stellten wir durch etwa $^1/_2$ stündiges Stehenlassen der zum Versuch fertigen Apparatur her. Die Flüssigkeiten wurden ständig im thermokonstanten Raum aufbewahrt. Das Gewicht der gepackten Masse wurde durch Differenzwägung des leeren und gefüllten Tiegels bestimmt; bei einiger Übung im gleichmässigen Packen schwankt das Gewicht bei ein und derselben Substanz nicht über 2%.

Wenn die oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln genau eingehalten werden, zeigen die Versuche in beiden Apparaturen eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit (Tabelle 1). Die nach einer definierten Zeit abgelesenen Manometerwerte schwanken bei der offenen Apparatur nur um 1 mm, bei der geschlossenen Apparatur um 0·5 mm um den Mittelwert. Trat bei einem Kontrollversuch gelegentlich eine grössere Abweichung auf, so wurde der Versuch wiederholt. Der auf den Endwert der Aufsaugung bezogene prozentuale Fehler überschreitet in keinem Versuch 2%.

Tabelle 1. Reproduzierbarkeit der Saugversuche (Kaolin und destilliertes Wasser). Unterdruck in Millimetern.

Kleiner offener Apparat				Geschlossener Apparat			
Zeit in Min.	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Zeit in Min.	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
0·5	14·0	13·0	14·0	1	10·0	9·0	9·5
1	22·0	20·0	21·0	2	14·5	14·0	14·0
2	31·0	29·0	31·0	3	18·5	18·0	19·0
3	35·0	33·0	35·0	5	24·0	23·5	24·0
5	35·5	34·5	35·5	7	27·0	26·5	26·5
10	36·0	34·5	36·0	10	28·5	28·0	28·0
15	36·0	34·5	36·0	20	29·5	29·0	29·0
				25	29·5	29·0	29·5
				30	—	—	29·5

2. Nachdem die gute Reproduzierbarkeit der Versuche bei ein und derselben Substanz [Kaolin[1])] festgestellt war, gingen wir an die Untersuchung des Verhaltens verschiedener Massen gegenüber Wasser.

Als Flüssigkeit diente immer einfach destilliertes Wasser. Im Leerversuch war der Tiegelansatz nur mit Luft gefüllt. Der kleine Unterdruck, der hierbei entsteht, ist auf die Durchtränkung des Glasfilters zurückzuführen. Das Volumen der Saugmasse ist in allen Fällen das gleiche, während das Gewicht variiert. Die Schichtdicke der Saugmasse ist also immer konstant: 1 cm. Die Substanzen werden im Porzellanmörser fein zerrieben, ohne dass natürlich dadurch bei allen Versuchen der gleiche Dispersitätsgrad erreicht wird.

Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuche wurden sämtlich in demselben geschlossenen Apparat ausgeführt. (Die Versuchsergebnisse verschiedener Apparate sind nicht ohne weiteres vergleichbar, da kleine Unterschiede im Luftvolumen den gemessenen Unterdruck stark verändern können. Selbstverständlich kann man dann beide Apparate auf dieselbe Substanz und dieselbe Flüssigkeit eichen). Bei dem angewandten Luftvolumen entsprach einer Druckdifferenz von 1 mm ungefähr das Eindringen von 0·07 cm^3 in die Substanz, so dass z. B. bei Kieselsäure etwa 2·4 cm^3 im Endzustand von der Saugmasse aufgenommen sind.

Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse unterscheiden wir deutlich drei Gruppen von Substanzen: Die erste unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Leerversuch mit Luft und ihre typischen Vertreter sind As_2S_3, Gummigutt und V_2O_5; bei ihnen zeigt sich nach Schluss des Versuchs, dass das Wasser gar nicht in die Substanz eingedrungen ist. Es sind die ausgesprochen hydrophoben Substanzen. Die zweite Gruppe nimmt zwar Wasser auf, doch ist ein relativ niedriger Endzustand in sehr kurzer Zeit erreicht; die typischen Vertreter dieser Gruppe sind Quarzsand und Glaspulver (von gänzlich verschiedener Dispersität). Es sind dies die sogenannten „mageren" Substanzen. Zur letzten Gruppe endlich gehören die „fetten", hydrophilen Substanzen, die erst nach mehr oder weniger langer Zeit einen hohen Endwert erreichen; zwei extreme Vertreter dieser Gruppe sind die Fullererde und der Bentonit. Die Substanzen dieser Gruppe zeichnen sich durchweg durch Quellungsfähigkeit aus.

[1]) Wir möchten nicht verfehlen, dem Sächsischen Elektro-Osmose-Kaolinwerke G. m. b. H., Kemmlitz-Mügeln, unseren besten Dank für Überlassung des Kaolinmaterials auszusprechen.

Tabelle 2. Aufsaugung von Wasser durch verschiedene

Zeit in Min.	In Luft	As_2S_3 12·3 g	Gummigutt 3·6 g	V_2O_5 3·1 g	Cholesterin 3·1 g	Quarz 7·65 g	Glaspulver 7·0 g	Carbo medizin. 1·9 g	Zuckerkohle 4·68 g
½	2·0	0	—	0	0	—	—	—	—
1	2·5	0	0	0·5	0	16·0	13·0	24·0	5·0
2	2·5	0	0·5	1·0	1·5	16·0	14·0	28·5	7·5
3	2·5	0·5	0·5	1·0	2·0	16·0	14·0	29·0	9·5
5	2·5	1·0	0·5	1·5	3·0	16·0	14·0	29·0	9·5
10	2·5	1·0	1·5	2·0	4·5	16·0	14·0	30·0	9·5
15	2·5	1·0	2·0	2·5	7·0	—	14·0	30·0	9·5
20	—	1·0	2·0	2·5	7·5	—	14·0	—	—
30	—	—	—	—	7·5	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aufgenommene Flüssigkeits-									
	0·15	0·07	0·14	0·14	0·50	1·10	1·00	2·10	0·65

Zwischen diesen Gruppen gibt es allerlei Übergänge. So nimmt das nur sehr schwach hydrophile Cholesterin deutlich eine grössere Flüssigkeitsmenge auf als As_2S_3, wenn es auch weit hinter den ausgesprochen hydrophilen Körpern zurückbleibt. Auffallend ist das Verhalten verschiedener Kohlesorten, die je nach ihrer Herstellungsart durchaus andere Werte ergeben. Sie zeigen eine mehr oder weniger deutliche Quellung, die von Pawlow[1]) schon bei aktiven Kohlen beschrieben worden ist. Bei der stark quellenden Fullererde konnte noch ein Endpunkt der Aufsaugung nach etwa 4 Stunden festgestellt werden; dagegen gelingt dies bei dem noch stärker quellenden Bentonit nicht mehr. Durch den grossen Quellungsdruck wird ein Teil der Substanz aus dem Tiegelansatz herausgepresst, und an der hier entstandenen Oberfläche verdampft das Wasser. Die Saugkurve geht so allmählich in eine Verdampfungskurve über, ohne dass sich die Grenze scharf bestimmen lässt. Der Prozess ist erst beendet, wenn die letzten Reste des Wassers aus dem Tiegel durch die Saugmasse verdampft sind[2]). Die genauere Reihenfolge der Substanzen, wie sich aus diesen Versuchen ergibt, wird an einer späteren Stelle beschrieben werden.

[1]) P. N. Pawlow, Kolloid-Ztschr. **42**, 112. 1927. [2]) Es ist neuerdings gelungen, den Apparat so abzuändern, dass sich auch stark quellende Stoffe messen lassen.

Materialien. Unterdruck in Millimetern. Geschlossener Apparat.

Norit 2·6 g	Carboraffin 1·6 g	Asbest 7·5 g	Kieselsäure 2·8 g	Kaolin 5·0 g	Bolus 5·6 g	Fullererde 7·0 g	Bentonit 7·5 g	Bentonit elektrodial. 5·8 g	Casein 3·0 g
17·0	18·5	—	—	—	—	0·5	—	1·0	—
25·5	29·5	10·0	16·5	10·5	7·0	1·0	2·0	2·0	13·0
30·0	36·5	14·0	22·5	17·0	11·0	2·0	2·5	3·0	16·0
30·5	37·5	18·0	26·0	20·5	13·5	3·5	3·0	4·0	16·5
31·0	38·5	22·0	31·5	26·0	16·5	6·0	4·0	4·5	18·0
31·5	40·0	24·0	34·0	30·5	23·0	8·0	4·5	6·0	19·5
31·5	40·5	24·5	34·0	31·0	26·5	10·5	4·5	8·5	20·5
—	40·5	24·5	34·0	31·5	27·0	14·5	4·5	10·0	21·0
—	—	24·5	—	31·5	27·0	—	4·5	11·5	21·0
—	—	—	—	—	27·0				
						usw. bis 4 Std. 22·0	usw.	usw.	
menge in Kubikzentimetern.									
2·15	2·80	1·70	2·40	2·15	1·90	—	—	—	1·5

Wenn man zwei Massen von verschiedenem Verhalten miteinander mischt, indem man etwa zum fetten Kaolin den mageren Quarz gibt, so erhält man mittlere Werte für die Aufsaugung. Tabelle 3 zeigt das Verhalten der Aufsaugung für verschiedene Mischungen von Quarz und Kaolin. Mit zunehmendem Anteil an (schwach) quellendem Kaolin sinkt die Geschwindigkeit und steigt der Endwert. Der reine Quarz zeigt die geringste Wasseraufnahme. Liegt eine Mischung zweier verschieden quellender (quellen hier im weitesten Sinne von Wasseraufnahme) Körper vor, so kann man aus dem Verlauf der Aufsaugung auf das Verhältnis der beiden Substanzen schliessen. Natürlich muss das Verhalten der reinen Substanzen bekannt sein. Solche Versuche sind, wie wir im Laufe dieser Arbeit feststellten, an Gemischen von Quarzsand und Bentonit bereits von Joffe und Mac Lean[1]) angestellt worden. Die beiden

Tabelle 3. Saugversuche mit Wasser für Mischungen von Quarz und Kaolin. (Unterdruck in Millimetern, geschlossener Apparat).

Zeit in Min.	Kaolin	K. : Q. 1 : 1	K. : Q. 1 : 4	K. : Q. 1 : 10	Quarz
1	10·5	11·5	16·0	19·5	16·0
2	17·0	16·0	18·5	19·5	16·0
3	20·5	18·5	20·0	20·0	16·0
5	26·0	22·0	20·7	20·0	16·0
7	—	24·5	21·5	20·0	16·0
10	30·5	26·0	22·0	20·0	16·0
15	31·0	27·0	22·5	20·0	16·0
20	31·5	27·5	22·5		
25	31·5	27·5	22·5		

[1]) Joffe und Mac Lean, loc. cit.

Autoren gehen dabei auf theoretische Erwägungen von KORNEV[1]) zurück. Sie ziehen aus ihren Versuchen Rückschlüsse auf den kolloiden, d. h. den feindispersen Anteil des untersuchten Bodens, was nach unseren Versuchen nicht ganz gerechtfertigt scheint, wenn die Böden nicht immer genau dieselben Komponenten enthalten haben. Denn die Dispersität einer Substanz ist allein noch nicht ausreichend zur Charakterisierung ihrer Saugwirkung. Allerdings wird bei ein und derselben Substanz die Wasseraufnahme mit abnehmender Teilchengrösse steigen, wie es ROBINSON[2]) an Tonen gemessen hat.

3. Es erhebt sich nun die Frage, welche Schlüsse sich aus einer mit einer bestimmten Substanz und einer bestimmten Flüssigkeit aufgenommenen Saugkurve ziehen lassen. SPRING gibt an, dass in seinen Versuchen eine Absättigung der Adsorptionskräfte durch eine Flüssigkeitshülle von der erst daraufhin erfolgenden Auffüllung der Kapillaren unterscheidbar war. Das würde bedeuten, dass in unseren Versuchen der erste Anstieg des Unterdruckes von der Gesamtsaugmasse stark abhängig ist. Wir haben deshalb Versuche angestellt, indem wir das Gewicht der Saugmasse (Kaolin) von 2 bis 6 g verändert haben, so dass wir bei gleicher Dichte der Packung verschiedene Schichtdicke hatten. Die dünneren Schichten wurden mit einem Glasplättchen im Tiegelansatz festgedrückt. Das Resultat der Versuche (Tabelle 4) entsprach nicht den SPRINGschen Annahmen. Die ersten Unterdrucke sind bei allen Schichtdicken die gleichen; die Unterschiede setzen erst

Tabelle 4. Saugversuche mit verschiedener Schichtdicke. Saugflüssigkeit: Wasser. Unterdruck in Millimetern. Offener Apparat A.

Zeit in Min.	Kaolin 2 g	Kaolin 3 g	Kaolin 4 g	Kaolin 5 g	Kaolin 6 g
0·5	8·5	11·0			
1	10·5	18·0	18·0	18·0	18·5
2	12·5	23·0	27·5	27·5	28·5
3	13·5	25·0	32·5	35·0	37·0
5	15·0	26·0	35·5	43·5	48·5
10	16·0	26·0	37·0	47·0	58·5
15	16·0	26·0	37·0	47·0	61·0
20	—	—	—	47·0	62·0
25	—	—	—	—	62·0
Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Kubikzentimetern					
	1·10	1·80	2·60	3·30	4·35

[1]) B. G. KORNEV, Soil Science **17**, 428. 1924. [2]) W. O. ROBINSON, J. physic. Chem. **26**, 647. 1922.

vor dem erreichten Endwert ein. Die Endwerte verhalten sich wie die Gewichtsmengen des angewandten Kaolins. Die Versuche sprechen nicht gegen eine Absättigung der Oberflächenkräfte vor der Auffüllung der Kapillaren. Dagegen zeigen sie, dass die als reine Oberflächenhülle aufgenommene Flüssigkeitsmenge ganz verschwindend klein ist gegenüber der in unserem Apparat gemessenen Flüssigkeitsaufnahme. Die Flüssigkeitsaufnahme, die wir messen, geht also schichtweise vor sich.

4. Obwohl offenbar sehr charakteristische Unterschiede zwischen sehr verschiedenartigen dispersen Massen vorhanden sind, sind die bei diesen Versuchen in Betracht kommenden Einflüsse keineswegs ganz einfach. Durchsichtig sind einigermassen zwei Grenzfälle: Einmal der Fall des nicht benetzbaren hydrophoben Stoffes, bei dem praktisch kein Wasser eindringt: der Fall des As_2S_3. Ferner der Fall eines benetzbaren hydrophilen Körpers, dessen Teilchen aber aus unlöslichen gröberen nicht mehr weiter aufteilbaren Kristallen bestehen; Fall des Quarzes. In diesem letzteren Fall misst man offenbar mit der aufgenommenen Wassermenge nur das Porenvolumen zwischen den Teilchen und der Vorgang vollzieht sich sehr schnell, weil es sich nur um die Geschwindigkeit der Benetzung und des Eindringens in kapillare Räume handelt.

Man könnte zuerst denken, dass es sich auch bei den anderen Stoffen, wie Kaolin, Kohle usw., nur um das Ausfüllen kapillarer Zwischenräume handelt. Aber wir glauben nicht, dass dies der allein massgebende Vorgang ist. Dagegen spricht, dass man nicht dasselbe Porenvolumen herausbekommt, wenn man verschiedene Flüssigkeiten zum Tränken verwendet. So haben wir sowohl mit Kaolin, als auch mit Kohle Saugversuche mit völlig verschiedenartigen Flüssigkeiten gemacht.

Das Resultat dieser Versuche (Tabelle 5) ist, dass die verschiedenen Flüssigkeiten sowohl was die Geschwindigkeit, wie auch was den Endwert der Aufsaugung anbelangt, sich durchaus verschieden verhalten. Wir haben die im Endzustand aufgenommene Flüssigkeitsmenge angegeben, die sich ergibt, wenn man, wie oben ausgeführt, 1 mm Unterdruck $= 0{\cdot}07$ cm^3 aufgenommene Flüssigkeit setzt. Bei einem blossen Auffüllen der kapillaren Zwischenräume wären so starke Unterschiede nicht zu erwarten gewesen. Auch die später beschriebenen Versuche mit verschieden starken Elektrolytlösungen sprechen gegen die Annahme einer blossen Auffüllung des Porenvolumens.

Tabelle 5.

Saugversuche mit verschiedenen Flüssigkeiten. Unterdruck in Millimetern, geschlossener Apparat A. 18° C thermokonstant.

Zeit in Minuten	Kaolin 4·85 g			Carboraffin 1·50 g		
	Dest. Wasser	Cumol	Cyclo-hexanon	Dest. Wasser	Cumol	Cyclo-hexanon
0·5	6·0	8·5	11·5	12·0	7·0	11·5
1	10·0	14·0	15·0	18·5	13·0	14·0
2	15·5	20·0	19·5	28·5	22·0	16·0
3	20·0	24·5	22·5	35·5	28·0	18·0
5	26·0	29·5	27·5	44·5	28·5	23·0
10	31·0	30·5	34·0	44·5	29·5	32·5
15	32·5	30·5	39·0	—	30·0	37·0
20	32·5	30·5	40·0	—	30·0	39·0
25	—	—	41·0	—	—	40·5
35	—	—	41·0	—	—	40·5
Flüssigkeitsmenge in cm^3	2·25	2·10	2·90	3·10	2·10	2·80

Wir glauben daher, dass es sich bei den in den beiden Grenzfällen nicht einbegriffenen dispersen Massen um folgendes handelt: Ihre makroskopisch bzw. mikroskopisch sichtbaren Teilchen sind aus noch viel kleineren Teilchen, wohl meist von kolloider Grösse, aufgebaut. Je nach dem stärker oder minder starken hydrophilen Charakter gelingt es dem Wasser, auch in die Zwischenräume zwischen den eben erwähnten Kolloidteilchen zu dringen und diese mehr oder minder stark auseinander zu treiben. Es ist dies ein Vorgang, der Zeit kostet, und deshalb vollzieht sich bei diesen Gebilden die Aufnahme der Flüssigkeit viel langsamer. Auch die aufgenommene Menge wird im allgemeinen grösser sein; allerdings schieben sich, wie gesagt, stark quellende Massen, wie Bentonit, Fullererde usw. während des Versuchs nach aussen hinaus und verhindern so eine sichere Messung des Endpunktes der Aufsaugung. Wir glauben jedoch nach den obigen Ergebnissen, dass diese Versuche, wenn auch mit einer gewissen Vorsicht, Schlüsse auf die mehr oder weniger grosse Hydrophilie der betreffenden Stoffe zu ziehen gestatten.

5. Die hier verfolgte Aufnahme von Flüssigkeiten in disperse Massen ähnelt weitgehend dem Vorgang der Quellung; ja, wenn die Teilchen selbst noch dispers sind und aus kleineren Kolloidteilchen aufgebaut, so tragen wir kein Bedenken, den Vorgang ohne weiteres als Quellung anzusehen. Nun wurde bei der Quellung von dünnen

Blättchen von Laminarialaub[1]) bisweilen gefunden, dass die Geschwindigkeit in jedem Zeitpunkt t dem Abstand von der endgültigen Sättigung proportional ist. Wir prüften unsere Versuche daraufhin mit dem Ergebnis (siehe Fig. 3), dass tatsächlich in einigen Fällen, namentlich beim Kaolin und der Fullererde diese Erwartung erfüllt ist. Tragen wir nämlich auf der Ordinate die Logarithmen der prozentualen Sättigungswerte auf, $\lg \frac{a}{a-x}$, wobei a der Endwert, x der zur Zeit t herrschende Unterdruck ist, und auf der Abszisse die Zeit t in Minuten,

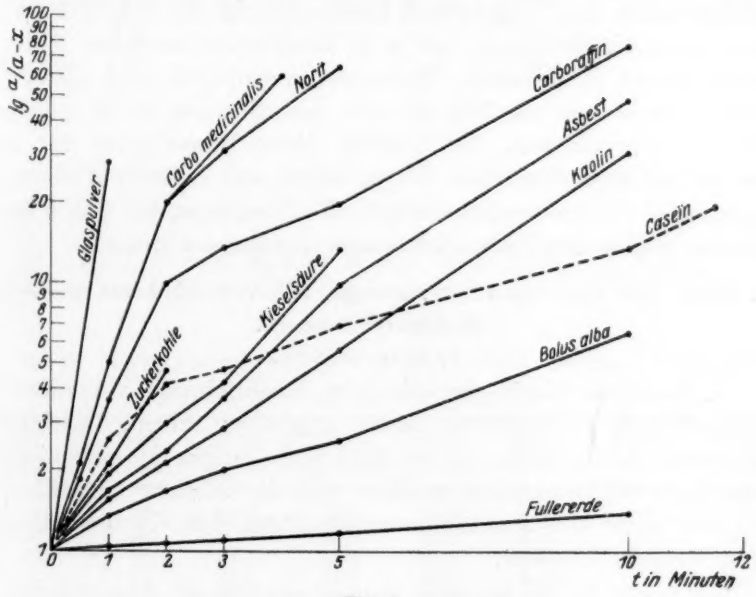


Fig. 3.

so erhalten wir für Kaolin eine recht befriedigende Gerade. D. h. für Kaolin ist das Gesetz $\lg \frac{a}{a-x} = kt$ erfüllt. Allerdings scheint sich die Vermutung, dass die quellende Schicht dazu genügend dünn sein muss, nach unseren Versuchen nicht zu bestätigen. Haben wir es doch hier mit einer Schichtdicke von 1 cm zu tun.

Die anderen Substanzen der Fig. 3 weichen in ihrem Kurvenverlauf mehr oder weniger von dem logarithmischen Gesetz ab. Die flachen Kurven der stark quellenden Körper gehorchen dem Gesetz

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 957. 1923.

am besten. Die Steilheit der verschiedenen Kurven gibt ein anschauliches Bild des Verhältnisses der Sauggeschwindigkeiten zueinander. Diese Sauggeschwindigkeit scheint uns ein geeignetes Mass für die Grösse der Quellung zu sein, derart, dass, wie oben schon ausgeführt wurde, eine Quellung die Sauggeschwindigkeit herabsetzt. Schreiben wir die Kurven in der Reihenfolge ihrer Steilheit: Glaspulver, Norit, Carbo medicinalis Merck, Carboraffin, Zuckerkohle, Kieselsäure, Asbest, Kaolin, Bolus Merck, Fullererde, so erhalten wir eine Reihenfolge der Substanzen, wie man sie bisher nach ihrem Quellungsvermögen gefühlsmässig etwa eingeordnet hätte. Einzig das Casein lässt sich nicht eindeutig einordnen, was wohl durch seine besondere Natur als Eiweisskörper (Peptisation, Hydrolyse) verursacht wird. Möglicherweise bietet sich so ein Weg, in recht quantitativer Weise Quellungsgrössen zu vergleichen. Die Vorzüge dieses Weges sehen wir darin, dass er gut reproduzierbare Werte liefert und ausserdem einen einleuchtenden Modellversuch darstellt für Vorgänge, bei denen in der Technik und in der Natur Quellungen beobachtet werden.

II. Saug- und Sedimentationsversuche mit verschiedenen wässerigen Elektrolytlösungen.

a) Saugversuche.

6. Nachdem wir in den bis jetzt beschriebenen Versuchen das Saugverhalten verschiedener Stoffe gegenüber reinen Flüssigkeiten untersucht hatten, haben wir am Kaolin Messungen mit verschiedenen wässerigen Salzlösungen ausgeführt, mit der Absicht zu prüfen, ob und wie stark sich das Aufnahmevermögen des Kaolins mit dem Elektrolytgehalt ändert.

Das Kaolin, das wir benutzten, war nur sehr schwach elektrolythaltig, wie durch Messung der Leitfähigkeit seiner Suspension in destilliertem Wasser festgestellt wurde. Die angewandte Menge war ungefähr 5 g; das Gewicht schwankte um 2%. Der Dispersitätsgrad der Saugmasse war in allen Versuchen der gleiche.

Es stellte sich eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Sauggeschwindigkeit und auch des erreichten Endwerts heraus, wie Fig. 4 für eine $AlCl_3$-Reihe zeigt; in ihr ist die Abszisse die Zeit t in Minuten, die Ordinate der Unterdruck in Millimetern. Zum Vergleich haben wir regelmässig einen Versuch mit destilliertem Wasser ausgeführt. Wie deutlich zu sehen ist, nimmt die Geschwindigkeit des Aufsaugens mit zunehmendem Elektrolytgehalt ab, während die Endwerte ansteigen. Die Substanz muss also unter dem Einfluss der Elektrolytlösung ein grösseres Volumen Flüssigkeit aufnehmen können. Genau das gleiche

Ergebnis erhielten wir mit $CaCl_2$-Lösungen verschiedener Konzentration (siehe Tabelle 6). Dies steht durchaus im Einklang mit dem, was bei reinen Flüssigkeiten beobachtet wurde und widerspricht der Auffassung, dass es sich bei derartigen Messungen nur um ein Auffüllen des Porenvolumens handelt.

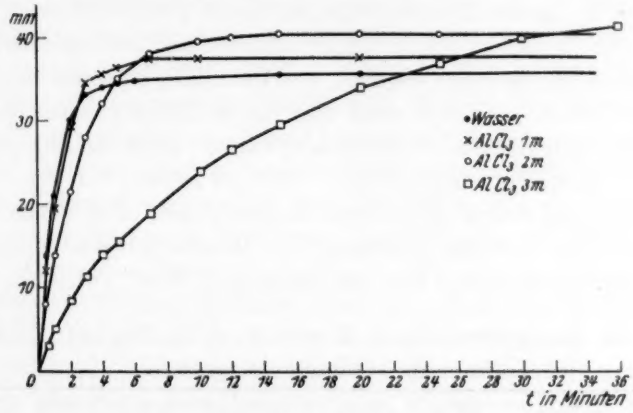


Fig. 4.

Tabelle 6. Saugversuche mit einer $CaCl_2$-Reihe. Unterdruck in Millimetern, offener Apparat B.

Zeit in Minuten	Dest. Wasser	$CaCl_2$ $^1/_{1000}$ mol.	$CaCl_2$ $^1/_{100}$ mol.	$CaCl_2$ $^1/_{10}$ mol.	$CaCl_2$ $^1/_1$ mol.	$CaCl_2$ 2 mol.	$CaCl_2$ 5 mol.
1	16	18·5	19·0	19·0	17·5	15·0	11·5
2	26	30·0	29·5	30·0	25·5	25·0	19·0
3	33	37·5	37·0	37·5	33·5	31·0	24·0
5	44	47·5	47·5	48·5	44·0	44·0	33·0
10	55	55·0	53·0	56·0	55·5	58·0	46·0
15	57	57·0	54·0	58·0	58·5	63·0	55·0
20	57	57·0	55·0	60·0	59·5	65·0	60·0
25	58	—	56·0	60·0	60·0	65·0	63·0
30	58	—	—	—	—	—	65·0
35	—	—	—	—	—	—	66·0
Viscosität	1·00	1·00	1·00	1·01	1·23	1·44	3·50?

Wir begannen jedoch beim $CaCl_2$ bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen und stellten fest, dass sich der Effekt erst von einer gewissen Mindestkonzentration an (etwa 1 m) beobachten lässt. Zu unserer Überraschung sahen wir aber ausserdem, dass die Geschwindigkeit des Aufsaugens bei kleinen Elektrolytkonzentrationen deutlich grösser ist als beim destillierten Wasser. Wir ziehen daraus den Schluss, dass sich bei dem Aufsaugen von Elektrolytlösungen zwei

Einflüsse überschneiden müssen: Ein beschleunigender Einfluss, von dem anzunehmen ist, dass er von der Natur des Elektrolyten abhängt und auf den später näher eingegangen wird, und ein verzögernder, der eine Funktion der Konzentration sein muss. Diese Verzögerung des Aufsaugens konnten wir auf eine Erhöhung der Zähigkeit durch die grosse Elektrolytkonzentration zurückführen (Tabelle 7 und 8). Die Geschwindigkeit nimmt nämlich erst ab, wenn die Zähigkeit deutlich zuzunehmen beginnt, also für $CaCl_2$ bei etwa einer 1 mol. Lösung. Danach liess sich auch eine starke Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Aufsaugens erwarten, da ja die Zähigkeit sich mit der Temperatur stark ändert. Dies ist in der Tat der Fall, wie in Tabelle 8 bei einem $AlCl_3$-Versuch gezeigt ist. Das Verhältnis der Zähigkeiten ist 1·18, das Verhältnis der Geschwindigkeiten (gemessen an den Anfangsdrucken) hat den reziproken Wert von 0·85.

Tabelle 7. Saugversuch mit einer $AlCl_3$-Reihe. Unterdruck in Millimetern. Offener Apparat A.

Zeit in Minuten	Dest. Wasser	$AlCl_3$ $^1/_{1000}$ mol.	$AlCl_3$ $^1/_{100}$ mol.	$AlCl_3$ $^1/_{20}$ mol.	$AlCl_3$ $^1/_{10}$ mol.	$AlCl_3$ $^1/_2$ mol.	$AlCl_3$ $^1/_1$ mol.
1	20·5	21·0	24·5	22·5	22·5	17·5	17·0
2	31·0	32·5	36·5	34·5	35·0	27·0	27·0
3	40·0	42·0	46·5	44·0	45·0	34·5	34·5
5	53·5	54·0	58·0	55·5	59·0	47·5	47·5
10	64·5	62·5	64·5	64·5	67·0	62·5	64·0
15	67·0	64·5	65·0	67·0	67·5	66·0	69·0
20	67·5	66·0	65·5	67·0	68·0	68·0	71·5
25	67·5	66·0	66·0	67·0	68·0	68·5	72·5
30	—	—	—	—	—	68·5	72·5
Viscosität	1·00	1·04	1·05	1·06	1·08	1·33	1·86

Tabelle 8. Saugversuch mit 1 mol. $AlCl_3$ bei zwei verschiedenen Temperaturen. Unterdruck in Millimetern. Offener Apparat A.

Zeit in Minuten	Bei 14° C	Bei 21° C
1	14·5	17·0
2	23·0	27·0
3	29·5	34·5
5	40·5	47·5
10	56·5	64·0
15	64·0	69·0
20	66·0	71·5
25	68·0	72·5
30	68·5	72·5
35	68·5	—
Viscosität	2·2	1·86

7. Nachdem so die Ursache der Verzögerung bei grossen Elektrolytkonzentrationen in der Zähigkeit gefunden wurde, bleibt noch zu untersuchen, welchen Einfluss ganz allgemein Elektrolytlösungen von etwa gleicher Viscosität wie Wasser auf die Geschwindigkeit des Aufsaugens haben. Wir haben deshalb eine Reihe von 1 norm. Elektrolytlösungen untersucht, bei denen teils die Anionen, teils die Kationen verschieden waren (siehe Tabelle 9). Das Resultat ist, dass mit einer einzigen Ausnahme (Li_2SO_4) sämtliche Salzlösungen die Flüssigkeitsaufnahme gegenüber destilliertem Wasser beschleunigen. Die Viscositäten (bezogen auf Wasser) weichen nirgends wesentlich von 1 ab. Die Beschleunigungen bei den verschiedenen Lösungen sind nicht gleich. Während ein direkter Zusammenhang mit der HOFMEISTERschen Reihe sich nicht nachweisen lässt, ist es auffallend, dass die einzige Ausnahme, nämlich Li_2SO_4, in der HOFMEISTERschen Reihe eine extreme Stellung im Sinne einer besonders starken Hydratation einnimmt. Im ganzen gewinnt man den Eindruck, als beruhe diese beschleunigende Wirkung kleiner Elektrolytkonzentrationen darauf, dass der Elektrolyt koagulierend wirkt. Es werden dadurch wohl die Poren zwischen den gröber gewordenen Flocken weiter und die Flüssigkeit kann rascher eindringen. Dafür spricht unter anderem auch, dass die koagulierende Wirkung dieser Salze auf eine Tonsuspension in der Reihenfolge: $LiCl < NaCl < KCl$ nach TUORILA[1]) zunimmt, eben in der Folge, in der die Beschleunigung des Aufsaugens ansteigt.

Merkwürdig ist die auffallend starke Beschleunigung mit KCN. Wir glaubten sie zuerst auf die Anwesenheit von Hydroxylionen zurückführen zu müssen. Vergleichende Versuche mit KOH, KCl und HCl (Tabelle 10) zeigen aber, dass das OH'-Ion wohl kaum für den beschleunigenden Einfluss des KCN verantwortlich gemacht werden kann. Wir werden später bei den Sedimentationsversuchen noch einmal auf das auffallende Verhalten des KCN zurückzukommen haben.

Die Unterschiede in den Endwerten sind in Tabelle 9 bei verschiedenen Salzen nicht gross. Höchstens fallen die von $LiCl$ und $LiBr$ als merklich grösser, die von KCN und $KCNS$ als deutlich kleiner auf. Auch hier herrscht wie bei der $AlCl_3$-Reihe (Tabelle 7) immer ein gewisser Parallelismus in dem Sinne, dass der Endwert um so grösser ist, je langsamer das Aufsaugen erfolgt.

---

[1]) P. TUORILA, Kolloidchem. Beih. **27**, 44. 1928.

Tabelle 9. Saugversuche mit verschiedenen 1 norm. Unterdruck in Millimetern.

Zeit in Min.	Dest. Wasser	$LiCl$	$LiBr$	Li_2SO_4	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	K_2SO_4
1	18·0	19·0	19·5	15·0	19·0	24·0	21·0
2	29·0	30·0	31·0	24·0	29·0	36·0	32·0
3	37·0	38·5	39·0	30·5	38·5	44·5	40·0
5	49·0	51·0	51·0	41·0	49·5	54·5	52·0
10	59·0	63·0	62·0	56·0	58·5	60·5	60·0
15	60·5	65·0	64·0	59·0	60·0	61·5	62·0
20	61·0	66·0	65·0	60·0	61·5	61·5	62·0
25	61·0	66·0	—	60·0	—	61·5	62·0
Viscosität	1·00	—	—	1·19	1·17	1·08	1·00

Tabelle 10. Vergleichende Saugversuche mit KOH, KCN, KCl und HCl (Saugmasse Kaolin). Unterdruck in Millimetern. Geschlossener Apparat.

Zeit in Min.	Dest. Wasser	KOH		KCN		KCl		HCl	
		1 norm.	0·1 norm.	1 norm.	0·1 norm.	1 norm.	0·1 norm.	1 norm.	0·1 norm.
1	21·0	22·0	20·0	26·0	18·0	26·5	22·5	23·5	18·0
2	26·0	28·0	27·0	32·0	23·5	33·0	29·0	29·0	24·0
3	30·0	33·5	31·5	36·0	27·0	38·0	33·5	32·0	27·5
5	36·0	39·5	42·0	42·5	33·0	46·0	41·0	37·0	34·0
7	40·0	43·5	44·0	45·0	37·0	47·5	44·0	40·5	38·5
10	43·5	45·0	45·0	46·5	39·0	48·0	45·0	44·0	41·5
15	44·5	45·0	45·0	46·5	40·0	48·0	45·0	46·0	41·5
20	45·0	—	—	—	40·0	—	—	46·0	—
25	45·0	—	—	—	—	—	—	—	—
		Flüssigkeitsaufnahme in Kubikzentimetern							
	3·1	3·1	3·1	3·2	2·8	3·4	3·1	3·2	2·9

b) Sedimentationsversuche.

8. Die Erscheinungen der Quellung werden des öfteren in der Literatur in Zusammenhang gebracht mit Fragen der Sedimentation. So folgt nach F. HARDY[1]) die „relative Kohäsion" der Böden derselben Ordnung wie das Absetzen ihrer wässerigen Suspensionen. NUTTING[2]) bringt die Fallgeschwindigkeit sedimentierender Teilchen in Zusammenhang mit ihrer Adsorptionshülle[3]). Wir haben uns nun, an-

[1]) F. HARDY, J. Agricult. Science **15**, 430. 1925. [2]) P. G. NUTTING, J. Franklin Inst. **203**, 313. 1927. [3]) Auf die weitere Literatur über die Sedimentation von Tonsuspensionen sei hier nicht näher eingegangen. Versuche mit anderem Kaolin unter anderen Bedingungen waren uns nicht unmittelbar von Nutzen, da wir sie nicht mit unseren Saugversuchen vergleichen konnten.

Elektrolytlösungen (Saugmasse Kaolin).
Offener Apparat A'.

KCl	*KBr*	KNO_3	*KJ*	*KCN*	*KCNS*	*NaCl*
23·5	23·5	23·5	24·5	25·0	22·0	21·0
35·5	36·0	35·0	38·5	38·0	34·5	31·0
44·0	45·0	43·5	48·0	46·5	43·5	40·0
54·0	54·0	52·5	57·0	54·5	57·0	52·5
58·5	58·5	57·5	63·0	57·0	57·5	60·5
59·5	59·5	58·5	63·5	58·0	58·0	61·0
60·0	59·5	59·0	63·5	58·0	58·0	61·5
—	59·5	59·0	—	—	58·0	61·5
1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00

schliessend an unsere Saugversuche mit wässerigen Elektrolytlösungen, mit der Sedimentation von Suspensionen in den gleichen Lösungen beschäftigt. Dabei haben wir sowohl die Natur als auch die Konzentration der Elektrolytlösungen variiert. Wir glauben dabei einen gewissen Zusammenhang zwischen den Saugversuchen und der Sedimentierung gefunden zu haben.

Um nicht durch wechselnde chemische Einflüsse in unseren Versuchen gestört zu werden, haben wir fast ausschliesslich mit Kaolinsuspensionen gearbeitet. Wir haben dasselbe Kaolin wie in den Saugversuchen verwandt, und das im Mörser fein zerriebene Pulver durch langandauerndes Schütteln in der betreffenden Flüssigkeit möglichst gleichmässig suspendiert. Die Teilchengrösse schwankt dabei in weitesten Grenzen. Da es uns darauf ankam, den Verlauf der Sedimentation gut verfolgen zu können, brauchten wir Suspensionen, die sich mit scharfer Grenze absetzen. In destilliertem Wasser gelingt dies nicht, dagegen schon bei einem schwachen Elektrolytzusatz. An dieser Stelle sei nochmals betont, dass das Kaolin selbst nur einen sehr geringen Elektrolytgehalt hatte. Die Teilchen der Suspension in destilliertem Wasser zeigten im Kataphoreseversuch nach Ettisch und Deutsch eine schwach negative Ladung. Wie sich weiterhin herausstellte, genügt schon der kleine Elektrolytgehalt des Leitungswassers, um eine Sedimentierung mit völlig scharfer Grenze bei einer 5 % igen Suspension hervorzurufen. Nach Berczeller und Wastl[1]) und Mattson[2]) ist die Bildung der scharfen Grenze auch von der Konzentration am Kaolin abhängig. In unseren Versuchen gelang es nicht, durch Erhöhen der Kaolinkonzentration eine scharfe Grenze in destilliertem Wasser zu erhalten.

Das Absinken der Sedimentgrenze geht zunächst verhältnismässig schnell vonstatten, um sich allmählich einem Endwert zu nähern, der dann praktisch völlig konstant ist. Die Sedimentationsdauer ist von der Temperatur stark abhängig, derart, dass das Absinken bei höheren

[1]) Berczeller und Wastl, Biochem. Ztschr. **141**, 368. 1923. [2]) Mattson, Kolloidchem. Beih. **14**, 227. 1922.

Temperaturen rascher vonstatten geht. Doch wird das Sedimentationsgleichgewicht von der veränderten Temperatur nicht beeinflusst.

9. Wir sind nun dazu übergegangen, den Einfluss der Konzentration der Elektrolytlösung auf die Sedimentation zu untersuchen.

Die im folgenden beschriebenen Reihenversuche wurden sämtlich in Reagenzgläsern angestellt. Die Konzentration der Suspension betrug immer 5%, da sich diese Konzentration als zum Sedimentationsversuch am geeignetsten erwiesen hat. Die mit Korken verschlossene Versuchsreihe wurde vor Beginn des Versuchs kräftig durchgeschüttelt. Gemessen wurde dann das Absinken der oberen Sedimentgrenze vom Flüssigkeitsspiegel. Gleichgewicht war erreicht, wenn sich das Sedimentsvolumen über 1 Tag nicht mehr weiter verkleinerte.

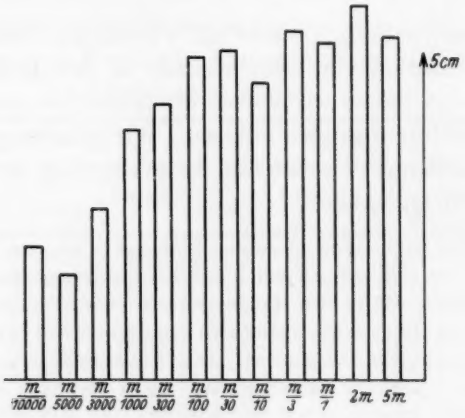


Fig. 5.

Wir stellten Versuche mit $CaCl_2$ an, und konnten hier deutlich eine Vergrösserung des Sedimentvolumens mit steigender $CaCl_2$- Konzentration feststellen. Schon FODOR[1]) hat eine Erhöhung des Sedimentvolumens mit steigendem Kalkgehalt beschrieben. Dabei ist es auffallend, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit am Anfang gerade das Umgekehrte erwarten lässt. Einem anfänglich raschen Absinken entspricht nämlich in allen unseren Versuchen eine Vergrösserung des Sedimentvolumens. In Fig. 5 finden sich die Sedimentvolumen in der Abhängigkeit von der $CaCl_2$-Konzentration graphisch wiedergegeben. Die kleinen Unregelmässigkeiten in den Werten zwischen $^1/_{100}$ mol. und 5 mol. sind auf Versuchsfehler zurückzuführen. Man könnte einwenden, dass das erhöhte Sedimentvolumen in Wirklichkeit nur eine

[1]) A. FODOR und B. SCHÖNFELD, Kolloidchem. Beih. **19**, 1. 1924.

Verzögerung der Endeinstellung bedeutet, die durch die erhöhte Zähigkeit der elektrolytreichen Lösungen hervorgerufen ist. Gegen diese Annahme spricht von vornherein, dass dieser Einfluss schon in sehr verdünnten Lösungen auftritt, deren Viscosität gegenüber destilliertem Wasser gar nicht verändert ist. Ausserdem haben wir über viele Monate Versuche mit hohen Elektrolytkonzentrationen laufen lassen, bei denen die Länge der Zeit die Höhe der Viscosität längst hätte ausgleichen müssen. Doch bleiben auch hier die typischen Unterschiede im Sedimentvolumen bestehen.

Es gelang uns, mit den verschiedensten Salzen die gleiche Wirkung zu erzielen. Bei allen war ein starkes Ansteigen des Sedimentvolumens in merklich kleinen Konzentrationen sehr deutlich. Stets wird ein Grenzwert erreicht, und zwar ruft ein Anwachsen der Konzentration über $^1/_{100}$ mol. meist keine Vergrösserung des Sedimentvolumens mehr hervor. Es sieht also so aus, als ob die suspendierten Teilchen eine gewisse Mindestkonzentration an Elektrolyt brauchen, um den weitesten Abstand voneinander einzunehmen, der überhaupt möglich ist. Ein weiterer Elektrolytzusatz kann dann keine weitere Vergrösserung des Abstands mehr hervorrufen.

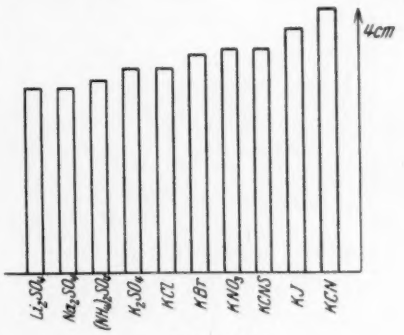


Fig. 6.

10. In einer weiteren Versuchsreihe haben wir den Einfluss verschiedener Salze in gleicher Konzentration auf die Sedimentation verglichen (Fig. 6). Die Sedimentvolume sind deutlich verschieden. Ordnen wir die Salze in der Reihenfolge der Vergrösserung des Sedimentvolumens, so ergibt sich eine der HOFMEISTERschen Reihe nicht unähnliche Ordnung: KCN, KJ, $KCNS$, KNO_3, KBr, KCl, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4. Das Glas mit KCN sedimentiert am schnellsten und zeigt das grösste Sedimentvolumen. Es besteht hier insoweit eine Analogie zu den Saugversuchen, als Li_2SO_4 und KCN in beiden Versuchsreihen eine extreme Stellung einnehmen. KCN beschleunigt im Saugversuch die Wasseraufnahme, führt aber zu einem relativ niedrigen Endwert. Wie bei den Saugversuchen geschildert worden ist, spricht diese Beschleunigung des Aufsaugens für eine koagulierende Wirkung des KCN. Diese können wir in der Tat auch im Sedimentationsversuch

beobachten. Die suspendierten Teilchen sind in der *KCN*-Suspension stark zusammengeballt, weniger in der Li_2SO_4-Suspension, am wenigsten in destilliertem Wasser. Damit stimmt auch gut überein, dass die Sedimentgrenze bei der *KCN*-Suspension mit ihren koagulierten, und dadurch schwereren Teilchen am schnellsten sinkt. Dass die extreme Stellung des *KCN* auch hier nicht auf den Gehalt an Hydroxylionen zurückzuführen ist, haben wir durch Kontrollversuche mit verdünnten *KOH*-Suspensionen festgestellt. In diesen war das Sedimentvolumen besonders klein; ein Zusammenballen der Teilchen konnte nicht beobachtet werden. Dagegen blieb bei der Sedimentation noch lange eine feine Trübung in der überstehenden Flüssigkeit bestehen. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung von Tuorila[1]) über die peptisierende Wirkung von *KOH* auf Kaolin[2]).

Es sei nochmals betont, dass die Geschwindigkeit sowohl des Aufsaugens, als auch des Absetzens bei *KCN* gross ist; ein gewisser Widerspruch besteht darin, dass das beim Aufsaugen aufgenommene Flüssigkeitsvolumen verhältnismässig klein ist, während das Sedimentvolumen bei *KCN* besonders stark vergrössert ist. Warum sich der Koagulationseffekt ausserdem in einer Vergrösserung des Sedimentvolumens ausdrückt, ist eine Frage, die wir zur Zeit nicht beantworten können. Möglicherweise spielt dabei die dichteste Packung der sedimentierten Teilchen eine Rolle, die bei kleinen Teilchen sicher eine andere ist als bei koagulierten.

11. Wie wir gezeigt haben, besteht ein Parallelismus zwischen der Geschwindigkeit, mit der eine Elektrolytlösung in einer Masse aufgesaugt wird und der Sedimentationsgeschwindigkeit ihrer Suspension in dieser Elektrolytlösung. Beide Erscheinungen scheinen uns darin ihre Ursache zu haben, dass die betreffende Elektrolytlösung koagulierend wirkt: Während in einem Falle die Kapillaren der Saugmasse durch das Zusammenballen der Teilchen vergrössert werden, wird im anderen Falle die Fallgeschwindigkeit durch Vergrösserung der Teilchen erhöht.

---

[1]) Tuorila, loc. cit.

[2]) Es liegt nahe, hier an einen Unterschied der elektrischen Aufladung der suspendierten Teilchen durch *KCN* und *KOH* zu denken. Herr Buzagh hatte die Freundlichkeit, für uns einige Kataphoreseversuche in dieser Richtung auszuführen. Es hatte den Anschein, als ob sich die ζ-Potentiale in *KCN*- und *KOH*-Lösung unterschieden. Doch stossen diese Versuche wegen der grossen Elektrolytkonzentration (1 norm.) auf so erhebliche Schwierigkeiten, dass wir dieser Vermutung nur mit aller Vorsicht Ausdruck geben wollen.

Man könnte überrascht sein, dass die Erhöhung des Sedimentvolumens sich bereits in kleinen Elektrolytkonzentrationen bemerkbar macht, während das Ansteigen der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge beim Saugversuch erst bei viel höheren Elektrolytkonzentrationen eintritt. Dies erklärt sich aber wohl zwanglos daraus, dass die Mengen des festen Stoffes in beiden Versuchsreihen so sehr verschieden sind. Das Mengenverhältnis Flüssigkeit : fester Stoff betrug beim Sedimentationsversuch 12:1, beim Saugversuch dagegen nur 1:3. Sollte die Erhöhung des Sedimentsvolumens sowie die Vergrösserung der aufgesaugten Flüssigkeitsmenge, wenigstens zum Teil, daher rühren, dass sich Flüssigkeitshüllen[1]) um die Kaolinteilchen bilden, und dass ihre Ausbildung eine gewisse Menge Elektrolyt erfordert — wobei dahingestellt bleiben soll, wie weit der Elektrolyt in der Flüssigkeit verteilt bleibt, wie weit er an und in die Kaolinteilchen selbst tritt —, so ist offenbar bei den Sedimentationsversuchen eine kleinere Elektrolytkonzentration in der Flüssigkeit notwendig als bei den Saugversuchen. Wir haben versucht, diese Menge abzuschätzen, indem wir die Menge Elektrolyt ($CaCl_2$) ausrechneten, die im Gleichgewichtszustand auf 1 g Kaolin fällt: Wir begannen den Sedimentationsversuch mit einer 5%igen Suspension, deren Sedimentkonzentration am Schluss bei einer etwa $^1/_{100}$ mol. Elektrolytlösung bis 8% anstieg. Unter Vernachlässigung der überstehenden klaren Lösung ergibt sich dann eine Elektrolytmenge von 0·12 Millimol pro Gramm Kaolin. Beim Saugversuch zeigte sich der Effekt der Vergrösserung der aufgesaugten Flüssigkeitsmenge etwa bei einer 1 mol. Lösung. Da von 5 g Kaolin etwa 2 cm^3 aufgesaugt wurden, ergibt sich eine Elektrolytmenge von 0·4 Millimol pro Gramm Kaolin. Wir gelangen durch diese Betrachtungsweise jedenfalls zu einer ähnlichen Grössenordnung der auf das Gramm Kaolin kommenden Elektrolytmenge trotz der Verschiedenheit der Versuchsmethodik.

12. Ist es richtig, dass es bei der Veränderlichkeit des Sedimentvolumens von Tonsuspensionen auf das Wasserbindungsvermögen, also

[1]) Zu dieser Auffassung wird man namentlich durch die neuere Untersuchung von Haller (Kolloid-Ztschr. **46**, 366. 1928) geführt. Er suspendierte verschiedene Pulver in organischen Flüssigkeiten und fand, dass die Reihenfolge der Sedimentvolumina der Pulver in den organischen Flüssigkeiten immer die gleiche ist. So hat er immer bei Tetrachlorkohlenstoff das grösste und bei Aceton das kleinste Absetzvolumen beobachtet. Wie Haller zuerst eine gewisse „Lyosorption" der Flüssigkeiten für die Ursache der Erscheinungen annimmt, so halten wir eine entsprechende Bindung des Wassers für wahrscheinlich.

die Hydrophilie des Tones ankommt, so sollten hydrophobe Stoffe eine solche Erscheinung nicht zeigen. Wir haben deswegen mit dem ausgesprochen hydrophoben Körper As_2S_3 Sedimentationsversuche angestellt. Es gelang uns mit keinem einzigen Elektrolyten in beliebiger Konzentration eine Vergrösserung des Sedimentvolumens hervorzurufen. Dies Verhalten steht in Parallele mit dem völlig negativen Resultat der Saugversuche mit As_2S_3.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Apparat beschrieben, der das Aufsaugen von Flüssigkeiten in dispersen Massen zeitlich zu verfolgen gestattet.

2. Verschiedene Materialien unterscheiden sich wesentlich in ihrem Saugverhalten. Aus der im Gleichgewicht angesaugten Flüssigkeitsmenge lässt sich auf die Hydrophilie der Substanzen schliessen. Während hydrophobe Stoffe, wie As_2S_3 usw., praktisch kein Wasser aufnehmen, tun dies hydrophile Stoffe, wie Kaolin, Fullererde usw., in hohem Grade.

3. Die Erscheinung beruht nicht nur darauf, dass das grobe Porenvolumen ausgefüllt wird, denn verschiedene Flüssigkeiten, wie Wasser, Cumol, Cyclohexanon, geben verschieden grosse, im Gleichgewicht aufgenommene Flüssigkeitsmengen.

4. Die Geschwindigkeit des Aufsaugens der Flüssigkeit lässt sich in vielen Fällen (Kaolin, Fullererde u. a.) nach der gleichen Formel berechnen wie die Quellungsgeschwindigkeit: Die in der Zeiteinheit aufgenommene Menge ist um so grösser, je weiter man vom Gleichgewichtszustand entfernt ist. Aus der Konstante der Geschwindigkeit lassen sich Aussagen über die Quellungsgrösse machen in dem Sinne, dass die Quellung um so stärker ist, je kleiner die Sauggeschwindigkeit ist.

5. Es wurde mit diesem Apparat das Aufsaugen verschiedener wässeriger Salzlösungen in Kaolin untersucht. Die im Gleichgewicht aufgenommene Flüssigkeitsmenge wächst deutlich mit steigender Elektrolytkonzentration und erreicht bei höheren Konzentrationen einen Grenzwert.

6. Die Geschwindigkeit des Aufsaugens wird bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen gegenüber destilliertem Wasser beschleunigt, bei höheren verzögert. Die Beschleunigung lässt sich wahrscheinlich auf eine koagulierende Wirkung des Elektrolyten zurückführen, die Verzögerung so gut wie sicher auf die Zunahme der Zähigkeit der Lösung.

7. Parallel mit diesen Saugversuchen, bei denen Kaolin Elektrolytlösungen aufnahm, wurden mit dem gleichen Kaolin Sedimentationsversuche in denselben Elektrolytlösungen vorgenommen. Mit wachsender Elektrolytkonzentration nimmt das Sedimentvolumen zu und erreicht bei höheren Konzentrationen einen Grenzwert.

8. Der Parallelismus, der hier mit den Saugversuchen besteht (siehe 5) dürfte folgenden Grund haben: Es wird von den Kaolinteilchen eine bestimmte Flüssigkeitsmenge gebunden, und zwar wird ein Maximum dieser Menge erreicht, sobald eine bestimmte Elektrolytmenge auf ein Kaolinteilchen fällt.

9. Verschiedene Salze in gleicher Konzentration geben nach der Reihenfolge ihrer Sedimentvolumina geordnet eine der HOFMEISTERschen Reihe nicht unähnliche Ordnung.

10. Die Sedimentierung wurde durch Elektrolytzusatz gegenüber reinem Wasser in allen Fällen beschleunigt.

11. Das *KCN* nimmt sowohl im Saugversuch wie auch im Sedimentationsversuch eine extreme Stellung ein, die nicht auf die Anwesenheit von Hydroxylionen zurückgeführt werden kann.

Ein Beitrag zur inneren Reibung und Diffusion in Glycerin-Wassergemischen.

Von

Z. W. Wolkowa.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 29.)

Es wurden die *KJ*-Diffusionskoeffizienten in Glycerin-Wassergemischen von hohen Zähigkeiten gemessen und die Abhängigkeit der *D*-Werte von den spezifischen Volumina der Gemische untersucht. Die Volumabhängigkeiten von Diffusion und Fluidität folgen derselben Gleichung.

Ich habe die *KJ*-Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Glycerin-Wassergemischen (Dichte von 1·2500 bis 1·18596) mit einer Genauigkeit von etwa 1% gemessen, da bekanntlich die Literatur keine Daten bezüglich der *KJ*-Diffusionskoeffizienten in reinem Glycerin und in Glycerin-Wassergemischen von hohen Zähigkeiten aufweist, und die Kenntnis dieser Diffusionskoeffizienten für die Untersuchung der Fluorescenzerscheinungen von Interesse sein kann. Wenn man die von mir gemessenen Diffusionskoeffizienten mit $0{\cdot}26 \cdot 10^7$ multipliziert, auf die Abszissenachse aufträgt, wobei die spezifischen Volumen der Glycerin-Wassergemische als Ordinaten dienen, so fallen diese Punkte ganz genau mit der Kurve $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ zusammen, wo η die innere Reibung der Glycerin-Wassergemische bedeutet (die aus Landolt-Börnsteins Tabellen entnommenen Daten der Messungen von E. Müller und E. H. Barton und H. M. Browning). Eine von mir und W. S. Titow aufgefundene empirische Formel $V = f(\eta)$ stellt in dem von mir untersuchten Intervall der spezifischen Volumina der Glycerin-Wassergemische meine Daten und die Ergebnisse von E. Müller und E. H. Barton und H. M. Browning mit einer grösseren Genauigkeit als 0·15% dar. Diese Formel kann als Verallgemeinerung der bekannten Batschinskischen Formel betrachtet werden. Sie ermöglicht eine zuverlässige Berechnung des *KJ*-Diffusionskoeffizienten in reinem Glycerin.

I. *KJ*-Diffusion.

Ich habe für die Diffusionsuntersuchung GOUYS[1]) Methode der Interferenzstreifen angewendet, welche ich[2]) beim Studium des Interferenzeffekts der Flüssigkeitsoberflächenstörung benutzt hatte, und den von mir bereits früher beschriebenen Apparat[3]) verwendet. Als Diffusionsgefäss diente eine Küvette von 8 mm oder 4 mm Höhe und 1 cm^2 Querschnitt. Die Lösung nahm die eine Hälfte der Küvette, das Lösungsmittel die andere Hälfte ein. Um Randerscheinungen zu vermeiden, wurde die Küvette mit einem Gläschen bedeckt. Das Diffusionsgefäss wurde in einer rechtwinkligen Küvette ($8 \times 8 \times 8$ cm^3), die mit einem Deckel versehen war, untergebracht, um es vor kleinen Temperaturschwankungen zu schützen. Dieses äussere Gefäss wurde mit Watte belegt und nur hinten und vorn kleine Fenster freigelassen. Im Innern der grossen Küvette wurde vor das Diffusionsgefäss ein Schirm mit einem Spalt (6×6 mm) gestellt. Dieser Spalt schnitt vom Kollimatorlichtbüschel einen zentralen Teil aus. Da die Glycerin-Wassergemische sehr zäh waren, schichtete ich das reine Lösungsmittel mit einer Pipette unmittelbar auf die untersuchte Lösung, dabei gelang es bei vorsichtigem Verfahren das Vermischen im Diffusionsgefäss zu vermeiden, wie aus der Klarheit des unmittelbar nach der Schichtung beobachteten GOUYschen Interferenzbildes folgte. In der Brennebene des Fernrohres kann man eine sehr helle Abbildung des nicht abgelenkten Spaltes, wie auch das abgelenkte Interferenzbild, dessen Helligkeit sich mit der Zeit verändert, beobachten. Ungefähr 12 Stunden nach der Schichtung wird die Helligkeit des nicht abgelenkten Spaltes für Glycerin-Wassergemische von grösseren Zähigkeiten auffallend schwächer, für weniger zähe nach ungefähr 3 bis 4 Stunden. Nach genügend langer Zeit verschwindet das Bild des nicht abgelenkten Spaltes. Da die Messungen der Ablenkungen des äusseren Interferenzstreifens vom Bilde des nicht abgelenkten Spaltes *Z* (siehe meine oben zitierten Arbeiten) im Laufe von 4 bis 5 Stunden vollendet werden konnten (für Gemische von kleineren Zähigkeiten in 1 bis 2 Stunden), so konnten wir davon überzeugt sein, dass sich während dieser Zeit, sogar bei einer Küvettenhöhe von 4 mm, im Diffusionsgefäss die unveränderten Schichten befanden. In diesem

[1]) GOUY, C. r. **95**, 307. 1880. [2]) Z. W. WOLKOWA, Z. Physik **53**, 708. 1929. Z. W. WOLKOWA und W. S. TITOW, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 71. 1929. [3]) Ich benutze hier die Gelegenheit, einen in jener Arbeit enthaltenen Fehler zu korrigieren. Die Okularvergrösserung des Fernrohres muss man mit 2 annehmen.

Falle konnte ich für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten die Methode von O. WIENER benutzen, der eine unendliche Schichtenhöhe der Lösung und des Lösungsmittels voraussetzte. Diese Methode ist sehr bequem, weil sie die Messungen der Diffusionskoeffizienten in sehr zähen Medien während einer genügend kurzen Zeit ermöglicht; sie erfordert jedoch noch Messungen der Brechungsexponenten der Lösung und des Lösungsmittels. Die von J. THOVERT[1]) vorgeschlagene Methode macht diese Messungen überflüssig, sie erfordert aber sehr viel Zeit und die Veränderungen der Gradienten der Brechungsexponenten wurden dabei mit der Zeit so klein, dass sich die Genauigkeit der Z-Ablesungen verminderte. Wie in meinen oben zitierten Arbeiten erwähnt ist, wurden die Z-Abweichungen nach der GAUSSschen Methode gemessen. Die Ablesungen fanden alle 30, 20 und 10 Minuten (je nach der Zähigkeit des Mediums) statt. Ich beendete die Messungen, wenn die Grösse Z fast auf die Hälfte des Anfangswertes gefallen war. So wurde eine bedeutende Anzahl Z-Werte erhalten. Wie O. WIENER gezeigt hat, bleibt die Grösse

$$\frac{Z_i^2 Z_{i+k}^2 (t_{i+k} - t_i)}{Z_i^2 - Z_{i+k}^2} = A$$

konstant.

Tabelle 1 illustriert einen Versuch mit einem Glycerin-Wassergemisch[2]) von einer Dichte 1·2500 bei $\Theta = 20{\cdot}0°$ C, wobei H (die Höhe der Diffusionsschicht) $= 8$ mm und $k \geqq 3$ waren.

Tabelle 1.

Vom Diffusionsbeginn t in Stunden	Z_i	$A \cdot 10^3$					
$1^1/_2$	40·6						
2	36·7						
$2^1/_2$	33·2						
3	30·6	2974					
$3^1/_2$	28·5	2917	2780				
4	26·9	2928	2815	2845			
$4^1/_2$	25·5	2954	2830	2850	2874		
5	24·2	2880	2800	2810	2815	2965	
$5^1/_2$	23·3	2942	2865	2880	2908	2947	2935
6	22·5	2978	2920	2950	2973	3023	3032
$6^1/_2$	21·4	2870	2810	2820	2823	2828	2806

[1]) J. THOVERT, Ann. Physique **2**. 1914.

[2]) Präparat des Gosmedtorg (russisch).

Der A-Mittelwert ist 2890 ± 8, wo ± 8 der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist.

Die Schwankungen der A-Grössen und der wahrscheinlichen Fehler des A-Mittelwertes vergrössern sich, wie das Tabelle 2 zeigt (Dichte 1·200, $\Theta = 20°$ C, $H = 8$ mm) beim Übergang zu kleineren Zähigkeiten.

Tabelle 2.

Vom Diffusionsbeginn t in Stunden	Z_i	$A \cdot 10^3$		
1	20·7			
$1^1/_3$	16·3			
$1^2/_3$	13·9	209·8		
2	12·25	211·1	212·4	
$2^1/_3$	11·05	218·0	206·8	199·1
$2^2/_3$	10·3	204·9	203·2	211·7
3	9·7	211·5	212·0	217·5

Der A-Mittelwert ist $209{\cdot}8 \pm 0{\cdot}98$.

Nach der A-Grösse, der Küvettenbreite a und nach der Entfernung von der Mitte der Küvette bis zu der Skala δ kann man die Diffusionskoeffizienten nach der O. Wienerschen Formel

$$D = \frac{(\nu_1 - \nu_1)^2 a^2 \delta^2}{4 \pi A}$$

berechnen. Die Brechungsexponenten der Lösung ν_2 und des Lösungsmittels ν_1 wurden mit dem Refraktometer von Pulfrich (K. Zeiss, Modell A, 1929) gemessen. Die Daten meiner Messungen sind in der Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3.

$\Theta°$	d	$V = \frac{1}{d}$	$A \cdot 10^3$	$\nu_2 - \nu_1$	$D \cdot 10^7$
20	1·2500	0·8000	2890 ± 8	0·00534	0·692
20	1·2500	0·8000	2920 ± 10	0·00534	0·685
20	1·2500	0·8000	2912 ± 10	0·00534	0·685
20	1·2500	0·8000	2902 ± 12	0·00534	0·689
17·5	1·2355	0·8094	1335 ± 6	0·00528	1·465
19·6	1·2176	0·8213	722·3 ± 3	0·00650	4·177
20·3	1·2000	0·8333	209·8 ± 0·98	0·00521	9·09
20	1·18596	0·8432	147·5 ± 0·83	0·00551	14·49

II. Die Abhängigkeit der Diffusion und der inneren Reibung von den spezifischen Volumen des Diffusionsmediums.

Im Jahre 1913 hat A. J. Batschinski[1]) auf den Zusammenhang der inneren Reibung mit dem spezifischen Volumen der Flüssigkeiten hingewiesen. Es gelang ihm, für 65 verschiedene Flüssigkeiten das lineare Gesetz

$$V = W + C\frac{1}{\eta}$$

$\left[\frac{1}{\eta} - \text{Fluidität}\right]$ zu bestätigen, wobei η mit Temperatur und Druck variierte. Die übrigen der von ihm angeführten Flüssigkeiten folgen diesem Gesetz nicht und ergeben eine zu der Achse $\frac{1}{\eta}$ konkave Kurve. Für diese Flüssigkeiten gibt es keine die Grössen η und V verbindende Formel. Im Falle der Glycerin-Wassergemische haben wir die Abhängigkeit zwischen V und $\frac{1}{\eta}$ untersucht, dabei verändern sich die η-Werte infolge der Veränderungen der Komponentenkonzentration bei konstanter Temperatur.

Nach den E. Müllerschen[2]) Daten (bei 20° C) wie auch nach den Ergebnissen von E. H. Barton und H. M. Browning[3]) habe ich eine Reihe von Punkten $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ für das Volumintervall von 0·7988 bis 0·8689 erhalten. Zu diesen Punkten habe ich fünf Punkte $(0{\cdot}26 \cdot 10^7 \cdot D, V)$ hinzugefügt, wo D die von mir gemessenen Diffusionskoeffizienten sind. Die mittels dieser Punkte konstruierte Kurve ist den A. I. Batschinskischen Kurven für Alkohole ähnlich. Wenn die Glycerinkonzentration in den Gemischen mehr als 40% beträgt, so wird die oben erwähnte Kurve durch die Gleichung

$$V = W\frac{1 - e^{-K\left(\frac{\eta}{\eta - \eta_0}\right)^2}}{1 + e^{-K\left(\frac{\eta}{\eta - \eta_0}\right)^2}} - C\frac{\eta}{\eta - \eta_0}\ln\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \qquad (1)$$

dargestellt; hier sind W, K und C Konstanten und η_0 die Zähigkeit des reinen Wassers bei 20° C. Nach den Daten bei 20° C habe ich folgende Werte erhalten:

$$W = 0{\cdot}928; \quad K = 3{\cdot}313; \quad C = 0{\cdot}010274.$$

---

[1]) A. J. Batschinski, Ann. Soc. Christophe Lédenzoff, Suppl. 3. 1913 (russisch).
[2]) E. Müller, Wien. Ber. **133**, 133. 1925. [3]) E. H. Barton und H. M. Browning, Philos. Mag. (6) **47**, 495. 1924.

So haben wir, wie das aus Tabelle 4 und Fig. 1 ersichtlich ist, zwölf experimentell festgestellte Punkte erhalten, die sich mit Hilfe der Gleichung (1) sehr genau berechnen lassen.

Tabelle 4.

$\frac{1}{\eta}$ und $D \cdot 0{\cdot}26 \cdot 10^7$	Gemessen V	Berechnet V	ΔV	$\frac{\Delta V}{V} 100\,\%$
0·108[1]	—	0·7934	—	—
0·167	0·7988	0·7981	+ 0·0007	0·08 %
0·179	0·8000	0·7988	+ 0·0012	0·15 %
0·244	0·8022	0·8022	0·0000	0 %
0·300	0·8045	0·8046	— 0·0001	0·015 %
0·345	0·8057	0·8060	— 0·0003	0·035 %
0·3809	0·8094	0·8083	+ 0·0011	0·13 %
0·550	0·8115	0·8119	— 0·0004	0·05 %
1·086	0·8213	0·8213	0·0000	0 %
1·374	0·8240	0·8244	— 0·0004	0·05 %
2·3634	0·8333	0·8343	— 0·0010	0·12 %
3·7674	0·8432	0·8436	— 0·0004	0·05 %
8·15	0·8689	0·8687	+ 0·0002	0·03 %

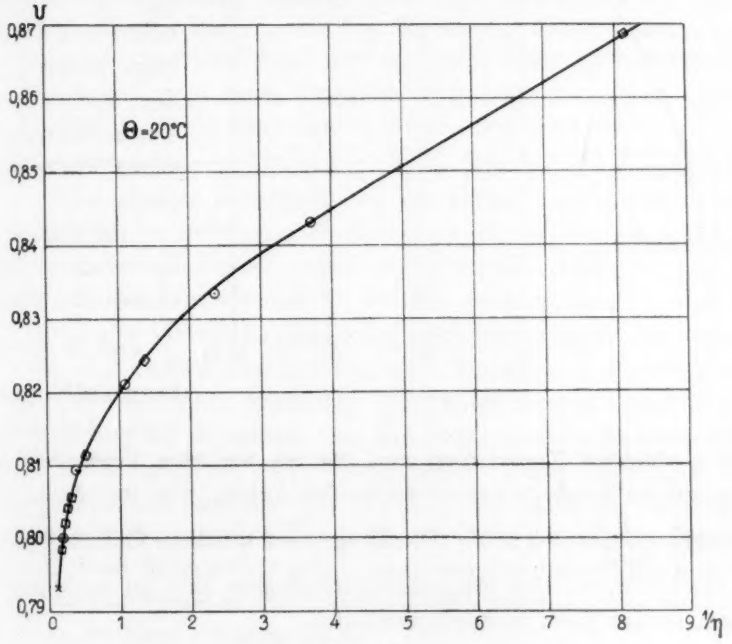


Fig. 1.

[1]) Wasserfrei.

Die Abweichungen der berechneten V-Werte von den gemessenen sind geringer als 0·15%. Der KJ-Diffusionskoeffizient in reinem Glycerin (Dichte 1·2604) betrug $0{\cdot}41 \cdot 10^{7}$ (der mit Kreuzchen auf der Fig. 1 bezeichnete Punkt).

Einige Diffusionskoeffizienten waren bei Temperaturen, die von 20° C ein wenig abwichen, gemessen; alle Punkte aber fielen sehr genau mit der Kurve zusammen. Wir können annehmen, dass die W-, K- und C-Parameter (wie auch bei den BATSCHINSKI-schen Kurven) nur sehr wenig von den Temperaturen abhängen. Die Punkte $\left(\frac{1}{\eta}, V\right)$ bei 30° C fallen, wie das Fig. 2 zeigt, in der Tat mit der mit denselben Parametern berechneten Kurve zusammen.

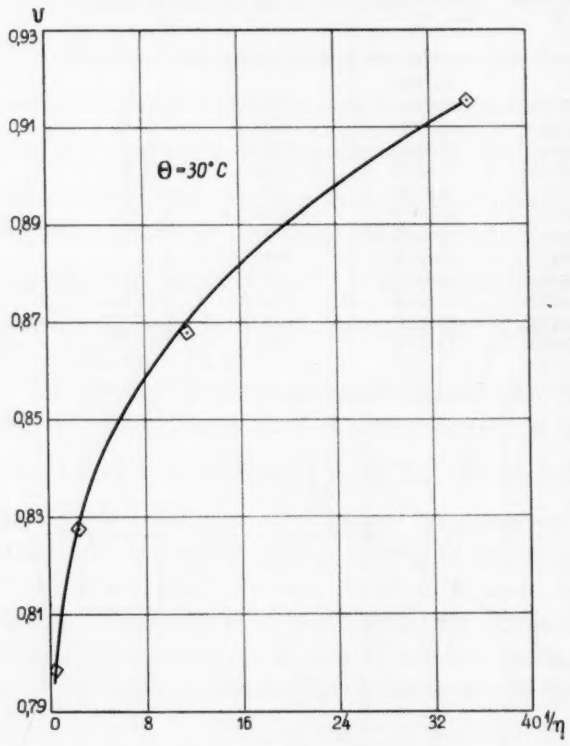


Fig. 2.

So können wir die direkte Proportionalität zwischen $\frac{1}{\eta}$ und D als genau festgestellt annehmen. Auf dem Gebiet niedrigerer Konzentrationen können wir eine Veränderung des Proportionalitätsfaktors erwarten; so haben wir im Falle reinen Wassers $\frac{1}{\eta_0 D_0} = 5{\cdot}8 \cdot 10^{7}$. Die Frage, auf welchem Gebiet der spezifischen Volumen der Proportionalitätsfaktor sich zu verändern beginnt, bedarf eines weiteren Studiums.

Moskau, Physikal. Laborat. d. Pädagog. LIEBKNECHT-Instituts.
September 1929.

Über den Einfluss eines indifferenten Gases unter Druck auf den Dampfdruck des Wassers.

Von

J. J. van Laar.

(Eingegangen am 15. 10. 29.)

Der Autor hat im untenstehenden gezeigt, dass die von BARTLETT experimentell gefundene Erhöhung des Wasserdampfdruckes um das Vierfache, wenn ein indifferentes Gas (z. B. N_2) unter hohem Druck (z. B. 1000 Atm.) dem Wasserdampf beigemischt wird, zwangslos und quantitativ genau aus der exakten thermodynamischen Theorie hervorgeht.

I.

Im Jahre 1927 erschien eine experimentelle Arbeit von E. P. BARTLETT[1]) über diesen Gegenstand. Er fand, dass beigemischter gasförmiger Stickstoff den Dampfdruck des Wassers bei 50° C bis um ungefähr das Vierfache erhöht, wenn der Druck des N_2 bis auf 1000 Atm. steigt. Bei H_2 war die Erhöhung dieses Dampfdruckes nicht so gross; bei 1000 Atm. nur um etwas mehr als das Doppelte. Der Autor hat auch noch Versuche angestellt mit einem Gemisch von H_2 und N_2 (3:1), und zwar bei 50°, 37·5° und 25° C.

Eine befriedigende Erklärung dieser Erhöhung konnte er nicht geben. Eine gewisse Beziehung von POYNTING, „anziehende Kräfte" der Moleküle des indifferenten Gases auf die Wasserdampfmoleküle (POLLITZER und STREBEL), sogar die berühmte „Aktivität" und die Assoziation der Wassermoleküle wurden herangezogen — aber eine genügende quantitative Erklärung kam daraus nicht hervor.

Nur wird in den drei Schlusszeilen des Artikels die Möglichkeit genannt, die genannte Erhöhung des Dampfdruckes quantitativ zu erklären durch die Annahme, dass das beigemischte Gas unter Druck wie ein „Lösungsmittel" für Wasserdampf wirkt. Der Autor meint hiermit natürlich, dass das Gas (N_2 oder H_2) mit dem Wasserdampf ein binäres Gemisch bildet. Aber das ist ja selbstverständlich. Wenn er noch hinzugefügt hätte, dass das Gas unter Druck auch in einer geringen Menge in das flüssige Wasser aufgenommen wird, dann wäre das Problem richtiggestellt.

---

[1]) E. P. BARTLETT, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 65. 1927.

Wir haben also nur den Partialdruck des Wasserdampfes in einem binären System (z. B. N_2+H_2O) zu berechnen, und das auf exaktem thermodynamischem Wege. Elementare Betrachtungsweisen helfen hier nichts. Und wo in normalen Fällen p immer neben $\frac{a_1}{v_1^2}$ des flüssigen Wassers, und $\frac{a_1}{v_1'^2}$ des Wasserdampfes gegenüber p vernachlässigt werden darf, so kann dieses nicht mehr geschehen, wenn $p = 1000$ Atm. ist.

Wir haben von diesem Problem schon mehrmals die genaue Lösung gegeben; das letztemal noch im Jahre 1928 in dieser Zeitschrift[1]). Dennoch wird es nützlich sein, hier die Theorie nochmals zu wiederholen, weil dieses spezielle Problem (wo auch die Gasphase nicht mehr als ideal betrachtet werden kann) gewisse Abänderungen notwendig macht.

II.

Für unser Problem haben wir nur mit der Gleichgewichtsbeziehung $\underline{\mu_1 = \mu_1'}$ zu rechnen, wo $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1}$ das molekulare thermodynamische Potential der ersten Komponente (Wasser) in der flüssigen Phase, und $\mu_1' = \frac{\partial Z'}{\partial n_1'}$ dasjenige dieser nämlichen Komponente in der Dampfphase bezeichnet. Die zweite Gleichung $\mu_2 = \mu_2'$ für die zweite Komponente (Stickstoff) kann man unberücksichtigt lassen, weil auf die Verhältnisse beim N_2 nicht näher eingegangen wird. Da nun $Z = E + pV - TS$ ist, so müssen wir die Werte der Energie (E) und der Entropie (S) genau bestimmen.

Die Energie.

Aus

$$E = E_0 + KT - \frac{A}{V}$$

geht mit $E_0 = n_1(e_1)_0 + n_2(e_2)_0$, $K = n_1 k_1 + n_2 k_2$ (k_1 und k_2 sind die spezifischen Wärmen bei konstantem, unendlich grossem Volumen) hervor:

$$e_1 = \frac{\partial E}{\partial n_1} = (e_1)_0 + k_1 T - \frac{\partial}{\partial n_1}\frac{A}{V}.$$

[1]) Z. physikal. Chem. (A) **137**, 421. 1928. Siehe auch Z. anorgan. u. allgem. Chem. **171**, 42.

Hierin ist bekanntlich

$$\frac{A}{V}=\frac{n_1^2a_1+n_2^2a_2+2n_1n_2a_{12}}{n_1v_1+n_2v_2}=n_1\frac{a_1}{v_1}+n_2\frac{a_2}{v_2}-n_1n_2\frac{a_1v_2^2+a_2v_1^2-2a_{12}v_1v_2}{v_1v_2V}.$$

Für V gilt nämlich immer

$$V=n_1\frac{\partial V}{\partial n_1}+n_2\frac{\partial V}{\partial n_2}=n_1v_1+n_2v_2,$$

weil V eine „homogene" Funktion ersten Grades bezüglich der Molekülzahlen n_1 und n_2 ist. Die Differentialquotienten v_1 und v_2 werden also im allgemeinen noch Funktionen von n_1 und n_2 sein, aber im folgenden werden diese Grössen von n_1 und n_2 unabhängig vorausgesetzt, d. h. es wird V als linear abhängig von n_1 und n_2 angenommen. Wir erhalten somit:

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\frac{A}{V}=\frac{a_1}{v_1}-\frac{n_2D}{v_1v_2}\frac{\partial}{\partial n_1}\frac{n_1}{V}=\frac{a_1}{v_1}-\frac{n_2D}{v_1v_2}\frac{V-n_1v_1}{V^2}=\frac{a_1}{v_1}-\frac{n_2^2D}{v_1V^2},$$

weil $V-n_1v_1=n_2v_2$ ist. Für $a_1v_2^2+a_2v_1^2-2a_{12}v_1v_2$ ist D geschrieben. Mit $\underline{(e_1)_0+k_1T=C_1}$ wird demnach:

$$e_1=C_1-\frac{a_1}{v_1}+\frac{n_2^2D}{v_1V^2}.$$

Ist nun (weil N_2 als indifferent gegenüber H_2O vorausgesetzt wird) $\underline{a_{12}=\sqrt{a_1a_2}}$, so wird $D=(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2$, so dass man schliesslich bekommt:

$$\underline{e_1=C_1-\frac{a_1}{v_1}+\frac{n_2^2(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{v_1^3(V:v_1)^2}=C_1-\frac{a_1}{v_1}+\frac{(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{v_1^3(1+rx)^2}x^2,}\quad(1)$$

wenn $n_1=n(1-x)$, $n_2=nx$, $V=n_1v_1+n_2v_2=nv_1\left[(1-x)+x\frac{v_2}{v_1}\right]=$ $=nv_1(1+rx)$ gesetzt wird. Es ist also $\underline{r=\frac{v_2}{v_1}-1}$.

Die Gleichung (1) gilt hier nicht nur für die flüssige Phase, sondern auch für die gasförmige Phase (durch akzentuierte Grössen angedeutet). Denn jetzt ist weder $\frac{a_1}{v_1}$ noch das Glied mit x^2 wegen des relativ geringen Wertes von v_1 ($p=1000$ Atm.) vernachlässigbar, wie das bei Gasen unter gewöhnlichen Drucken immer der Fall ist. Dadurch unterscheidet sich das jetzige Problem vom normalen Falle, wo p stets relativ gering ist.

III. Die Entropie.

Aus

$$S = S_0 + K \log T + (n_1 + n_2) R \log \frac{V - B}{n_1 + n_2} - R\left(n_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \log \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right)$$

geht mit der Zustandsgleichung

$$p + \frac{A}{V^2} = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V - B}$$

hervor:

$$S = S_0 + K \log T + (n_1 + n_2) R \log \frac{RT}{p + A/V^2} - R (n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2).$$

Daher wird mit $S_0 = n_1 (s_1)_0 + n_2 (s_2)_0$:

$$s_1 = \frac{\partial S}{\partial n_1} = (s_1)_0 + k_1 \log T + R \log RT - R \log \left(p + \frac{A}{V^2}\right) -$$
$$- (n_1 + n_2) R \frac{\partial}{\partial n_1} \log \left(p + \frac{A}{V^2}\right) - R \log c_1.$$

Denn

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\left(n_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \log \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) = (1 + \log n_1) - \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} + \log (n_1 + n_2)\right) -$$
$$- \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \log n_1 - \log (n_1 + n_2) = \log c_1.$$

Nun ist mit $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ (siehe Abschn. II):

$$\frac{A}{V^2} = \left(\frac{\sqrt{A}}{V}\right)^2 = \left(\frac{n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2}}{n_1 v_1 + n_2 v_2}\right)^2,$$

und somit

$$\frac{\partial}{\partial n_1} \log \left(p + \frac{A}{V^2}\right) = \frac{1}{p + \frac{A}{V^2}} \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{A}{V^2} = \frac{2 \frac{\sqrt{A}}{V}}{p + \frac{A}{V^2}} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{n_1 v_1 + n_2 v_2} - \frac{n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2}}{(n_1 v_1 + n_2 v_2)^2} v_1\right]$$

$$= \frac{2 \sqrt{A}}{V^3 \left(p + \frac{A}{V^2}\right)} \left[\sqrt{a_1} (n_1 v_1 + n_2 v_2) - (n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2}) v_1\right]$$

$$= \frac{2 n_2 \sqrt{A}}{V^3 \left(p + \frac{A}{V^2}\right)} (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2}).$$

Setzen wir also $\underline{(s_1)_0 + k_1 \log T + R \log RT = (C_1)}$, so wird:

$$s_1 = (C_1) - R \log \left(p + \frac{A}{V^2}\right) -$$
$$- 2 n_2 (n_1 + n_2) R \frac{\sqrt{A}}{V^3 (p + A/V^2)} (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2}) - R \log c_1.$$

Hierin ist nun (siehe auch Abschn. II):

$$\sqrt{A} = n_1\sqrt{a_1} + n_2\sqrt{a_2} = n\left[(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}\right] = n\sqrt{a_1}(1+\Theta x),$$

wo $\Theta = \dfrac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} - 1$ ist. Weiter ist $V^3 = n^3 v_1^3 (1+rx)^3$, $n_1 + n_2 = n$, $n_1 = n(1-x)$, $n_2 = nx$, somit

$$s_1 = (C_1) - R\log\left(p + \frac{A}{V^2}\right) - 2R\,\frac{\sqrt{a_1}(v_2\sqrt{a_1} - v_1\sqrt{a_2})(1+\Theta x)}{(p + A/V^2)\,v_1^3(1+rx)^3}\,x - R\log(1-x). \quad (2)$$

Auch hier wird in der Dampfphase $\dfrac{A}{V^2}$ nicht mehr neben p vernachlässigbar sein; ebensowenig das Glied mit x. Denn V und v_1 sind jetzt relativ gering.

Man wird sich vielleicht darüber verwundern, dass das Korrektionsglied x enthält und nicht x^2, wie in der Gleichung (1) für die Energie. Aber das ist nur Schein, denn wir hatten ursprünglich (siehe oben bei $s_1 = \dfrac{\partial S}{\partial n_1}$ = usw.):

$$-R\left[\log\left(p + \frac{A}{V^2}\right) + (n_1+n_2)\frac{\partial}{\partial n_1}\log\left(p + \frac{A}{V_2}\right)\right],$$

wo wir $\log\left(p + \dfrac{A}{V^2}\right)$ nicht weiter entwickelt haben. Setzen wir $\log\left(p + \dfrac{A}{V^2}\right) = y$, so haben wir zwischen [ ] mit $n_1 + n_2 = n$:

$$y + n\frac{\partial y}{\partial n_1} = y - x\frac{dy}{dx} = \left[y_0 + x\left(\frac{dy}{dx}\right)_0 + \frac{1}{2}x^2\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 + \text{usw.}\right] -$$
$$- x\left[\left(\frac{dy}{dx}\right)_0 + x\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 + \text{usw.}\right] = y_0 - \frac{1}{2}x^2\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0 - \text{usw.},$$

so dass das Korrektionsglied ebenfalls x^2 enthält. Aber in dieser Weise würden wir keinen geschlossenen Ausdruck für $y + \dfrac{\partial y}{\partial n_1}$ erhalten haben, welcher für alle Werte von x gültig ist, und nicht nur für geringe Werte von x [1]).

[1]) Dass $n\dfrac{\partial y}{\partial n_1} = -x\dfrac{dy}{dx}$ ist, geht daraus hervor, dass $y = \log\left(p + \dfrac{A}{V^2}\right)$ offenbar eine „homogene" Funktion nullten Grades bezüglich n_1 und n_2 ist, so das $n_1\dfrac{\partial y}{\partial n_1} + n_2\dfrac{\partial y}{\partial n_2} = 0$. Aber auch ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\partial y}{\partial n_1}\frac{dn_1}{dx} + \frac{\partial y}{\partial n_2}\frac{dn_2}{dx}, \text{ folglich } \frac{dy}{dx} = n\left(-\frac{\partial y}{\partial n_1} + \frac{\partial y}{\partial n_2}\right),$$

da $n_1 = n(1-x)$ und $n_2 = nx$ ist. Hieraus und aus $n\left[(1-x)\dfrac{\partial y}{\partial n_1} + x\dfrac{\partial y}{\partial n_2}\right] = 0$ geht sogleich hervor: $n\dfrac{\partial y}{\partial n_1} = -x\dfrac{dy}{dx}$; $n\dfrac{\partial y}{\partial n_2} = (1-x)\dfrac{dy}{dx}$.

IV. Das thermodynamische Potential und die Gleichgewichtsbeziehung. Gleichung für $\frac{p_1}{p_0}$.

Aus $Z = E + pV - TS$ folgt $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = e_1 + pv_1 - Ts_1$, so dass schliesslich für das molekulare thermodynamische Potential der ersten Komponente (Wasser) gefunden wird:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 = C_1 = T(C_1) - \frac{a_1}{v_1} + pv_1 + RT\log\left(p + \frac{A}{V^2}\right) + \frac{(v_2\sqrt{a_1} - v_1\sqrt{a_2})^2}{v_1^3(1+rx)^2}x^2 + \\ + 2RT\frac{\sqrt{a_1}(v_2\sqrt{a_1} - v_1\sqrt{a_2})(1+\Theta x)}{(p + A/V^2)v_1^3(1+rx)^3}x + RT\log(1-x)\end{aligned}\right\}, \quad (3)$$

welcher Ausdruck absolut genau ist. Wir erinnern daran, dass

$$r = \frac{v_2}{v_1} - 1, \quad \Theta = \frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} - 1.$$

Für die Gasphase gilt das nämliche (akzentuierte Grössen), nur werden die beiden Konstanten C_1 und (C_1) identisch sein mit denjenigen in der flüssigen Phase. Die Gleichgewichtsbedingung zwischen dem Wasser in der flüssigen Phase und dem Wasser in der Dampfphase, nämlich $\mu_1 = \mu_2$, wird demnach (a_1' in der Gasphase wird identisch mit a_1 in der Flüssigkeit vorausgesetzt):

$$-\frac{a_1}{v_1} + pv_1 + RT\log\left(p + \frac{A}{V^2}\right) + \alpha x^2 + RT\beta x + RT\log(1-x) =$$
$$= -\frac{a_1}{v_1'} + pv_1' + RT\log\left(p + \frac{A'}{V'^2}\right) + \alpha' x'^2 + RT\beta' x' + RT\log(1-x'),$$

oder

$$\log\frac{(p + A'/V'^2)(1-x')}{(p + A/V^2)(1-x)} = -\frac{1}{RT}\left[\left(\frac{a_1}{v_1} - \frac{a_1}{v_1'}\right) + p(v_1' - v_1)\right] + \frac{\alpha x^2 - \alpha' x'^2}{RT} + (\beta x - \beta' x').$$

Nun ist x, die molekulare Konzentration des im flüssigen Wasser hineingepressten Stickstoffs, wohl immer klein, sogar bei 1000 Atm.; während x' in der Gasphase, welche fast ausschliesslich aus N_2 besteht, in der Nähe von 1 liegt ($1 - x' = p_1 : p = {}^1/_2$ Atm.$:1000$ Atm.$= 1:2000 = 0{\cdot}0005$, also $x' = 0{\cdot}9995$). Setzen wir $p(1-x') = p_1$, wo p_1 also der Partialdruck des Wasserdampfes im Gasgemisch ist, so wird — wenn αx^2 und βx vernachlässigt werden (wegen der geringen Werte von x^2 und x neben den Korrektionsgrössen α und β), $\alpha' x'^2$ und $\beta' x'$

durch α' und β' ersetzt werden (wegen $x' \sim 1$), und 1 geschrieben wird für $1-x$:

$$\log \frac{p_1\left(1+\frac{A'/V'^2}{p}\right)}{\frac{A}{V^2}\left(1+\frac{p}{A/V^2}\right)} = -\frac{1}{RT}\left[\left(\frac{a_1}{v_1}-\frac{a_1}{v_1'}\right)+p(v_1'-v_1)+\alpha'\right]-\beta'.$$

Nun kann für $\frac{A}{V^2}$ geschrieben werden $\frac{a_1}{v_1^2}$, weil die flüssige Phase fast reines Wasser ist. Ebenso kann $\frac{A'}{V'^2}$ durch $\frac{a_2}{v_2'^2}$ ersetzt werden, da die Dampfphase aus fast reinem Stickstoff besteht (für a_2' ist wiederum a_2 geschrieben), und die obige Gleichung wird demnach:

$$\log \frac{p_1}{a_1/v_1^2} \frac{1+\frac{a_2/v'^2}{p}}{1+\frac{p}{a_1/v_1^2}} = -\frac{L}{RT}-\beta', \tag{4}$$

wenn

$$L = \left(\frac{a_1}{v_1}-\frac{a_1}{v'}\right)+p(v'-v_1)+\alpha' \tag{5}$$

gesetzt wird. L ist also die totale (mol.) Verdampfungswärme des Wassers im Wasser-Stickstoffgemisch, welche Grösse wegen $-\frac{a_1}{v'}$, welche jetzt nicht mehr gegenüber $\frac{a_1}{v_1}$ vernachlässigt werden kann, und wegen des kleineren Wertes von $p(v'-v_1)$, viel geringer ausfallen wird als beim reinen Wasser. Das ist die Hauptursache des erhöhten Dampfdruckes p_1.

Wir bemerken noch, dass $v_2' = v_1' = v'$ geschrieben ist, weil wir in der komprimierten Gasphase das Molekularvolumen des Stickstoffs demjenigen des Wasserdampfes gleichgesetzt haben — beide $= v'$, das gemeinsame Molekularvolumen der Gasphase.

Wir werden jetzt den Ausdruck für α' und β' noch etwas umformen. Erstens ist (siehe oben)

$$\alpha' = \frac{(v_2'\sqrt{a_1}-v_1'\sqrt{a_2})^2}{v_1'^3(1+r'x')^2} = \frac{(v_2'\sqrt{a_1}-v_1'\sqrt{a_2})^2}{v_1'v_2'^2} = \frac{a_2}{v_1'}\left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}}-\frac{v_1'}{v_2'}\right)^2,$$

weil $(x'=1)$, $v_1'(1+r')$ mit $r' = \frac{v_2'}{v_1'} - 1$ durch v_2' ersetzt werden kann. Mit $v_2' = v_1' = v'$ wird folglich:

$$\alpha' = \frac{a_2}{v'}\left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}}-1\right)^2. \tag{a}$$

Das ist die Korrektionsgrösse wegen der Nichtlinearität des Energiegliedes $\frac{A'}{V'}$ bezüglich n_1 und n_2 in der Dampfphase.

Zweitens wird

$$\beta' = 2\,\frac{\sqrt{a_1}(v'_2\sqrt{a_1} - v'_1\sqrt{a_2})(1+\Theta' x')}{(p + a_2/v'^2_2)\,v'^3_1\,(1+r'x')^3} = 2\,\frac{\sqrt{a_2}(v'_2\sqrt{a_1} - v'_1\sqrt{a_2})}{(p + a_2/v'^2_2)\,v'^3_2} =$$

$$= 2\,\frac{a_2/v'^2_2}{p + a_2/v'^2_2}\left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}} - \frac{v'_1}{v'_2}\right),$$

da $\sqrt{a_1}(1+\Theta' x')$ mit $x' = 1$ und $\Theta' = \frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} - 1$ durch $\sqrt{a_2}$ ersetzt werden kann. Das wird also mit $v'_2 = v'_1 = v'$:

$$\underline{\beta' = 2\,\frac{a_2/v'^2}{p + a_2/v'^2}\left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}} - 1\right)}, \qquad \text{(b)}$$

die Korrektionsgrösse wegen der Nichtkonstanz des Entropiegliedes $\frac{A'}{V'^2}$ bezüglich n_1 und n_2 in der Dampfphase. Beide Grössen, α' und β', werden gleichzeitig $= 0$, wenn zufälligerweise $a_2 = a_1$ ist.

Für das reine Wasser ($x = 0$, $x' = 0$, folglich die Glieder mit α, α', β und β' alle $= 0$) geht (4) über in

$$\underline{\log\frac{p_0}{a_1/v_0^2} = -\frac{L_0}{RT}}, \qquad \text{(4a)}$$

wo

$$\underline{L_0 = \frac{a_1}{v_0} + RT} \qquad \text{(5a)}$$

ist, weil dann $p_1 = p(1-x') = p = p_0$ ist, $\frac{a_1}{v'^2} = \frac{a_1}{v'^2_0}$ gegenüber p (im Dampf), und p gegenüber $\frac{a_1}{v_1^2} = \frac{a_1}{v_0^2}$ (in der Flüssigkeit) vernachlässigt werden können; weiter $\frac{a_1}{v'} = \frac{a_1}{v'_0}$ gegenüber $\frac{a_1}{v_1} = \frac{a_1}{v_0}$, $v_1 = v_0$ gegenüber $v' = v'_0$, während $pv'_0 = RT$ ist. $\left(\frac{a_2}{v'^2}\right.$ wird dann $\left.\frac{a_1}{v'^2}\right)$.

Die Gleichung (4a) ist die bekannte Dampfdruckgleichung im Normalfall (reines Wasser), nämlich

$$\log p_0 = -\frac{L_0}{RT} + \log\frac{a_1}{v_0^2},$$

welche gefunden wird, wenn die Grössen a und b der Zustandsgleichung unabhängig von v und T angenommen werden. Sonst würde das Glied $\log\frac{a_1}{v_0^2}$ etwas komplizierter werden, ebenso wie das Glied $\frac{a_1}{v_0}$ im Aus-

druck für L_0. Das nämliche gilt bezüglich (4) und (5). Wir haben diese Komplikationen hier jedoch nicht eingeführt, weil dieselben durch die Subtraktion von (4) und (4a) aus dem Resultat hinausfallen.

Die genannte Subtraktion ergibt nun:

$$\log \frac{p_1}{p_0} = \log \left[\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^2 \frac{1 + \dfrac{p}{a_1/v_1^2}}{1 + \dfrac{a_2/v'^2}{p}} \right] + \frac{L_0 - L}{RT} - \beta',$$

oder

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v_1^2}\right)^2 \frac{1 + \dfrac{p}{a_1/v_1^2}}{1 + \dfrac{a_2/v'^2}{p}} \, e^{\frac{L_0 - L}{RT} - \beta'}, \tag{6}$$

womit das Problem gelöst ist. Hierin ist nach (5), (5a), (a) und (b):

$$\left.\frac{L_0 - L}{RT} - \beta' = \frac{\left(\dfrac{a_1}{v_0} - \dfrac{a_1}{v_1}\right) + \dfrac{a_1}{v'} + \left(1 - \dfrac{p(v' - v_1)}{RT}\right) - \dfrac{\dfrac{a_2}{v'}}{RT}\left(\sqrt{\dfrac{a_1}{a_2}} - 1\right)^2}{-2\dfrac{a_2/v'^2}{p + a_2/v'^2}\left(\sqrt{\dfrac{a_1}{a_2}} - 1\right)}\right\} \tag{7}$$

Der relativ hohe Wert dieser letzteren Grösse (wie wir im folgenden sehen werden) und die Tatsache, dass diese Grösse in (6) im Exponenten vorkommt, ist die Ursache der relativ starken Erhöhung (um das Vierfache) des Dampfdruckes des Wassers, wenn dem Dampf ein indifferentes Gas (z. B. N_2) unter hohem Druck (z. B. 1000 Atm.) beigemischt wird.

V. Berechnung für $H_2O + N_2$ bei 50° und 1000 Atm.

Erstens die Grösse $\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^2$, wo v_0 (das Volumen des flüssigen Wassers unter $^1/_8$ Atm., das ist der Sättigungsdruck bei 50° C) dem Volumen unter 1 Atm. gleichgesetzt werden kann. Für das letztere gibt Amagat[1]) 1·01182 cm³ pro Gramm, und unter 1000 Atm. 0·97265, so dass $v_1 = 0{\cdot}9613\, v_0$ wird, also $\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^2 = (1{\cdot}0403)^2 = \mathbf{1{\cdot}0821}$.

Für v_0 finden wir bei 50° C in „normalen" Einheiten 18·0154 · · 1·01182 : 22416 = **0·0008132**. Und folglich wird bei 50° C $v_1 = \mathbf{0{\cdot}0007817}$.

[1]) Memoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions, p. 110 (Extrait des Ann. Chim. physique (6), **29**, Juin et Aug. 1893).

Das Molekularvolumen v'_2 des N_2 bei 50° C unter 1000 Atm. ist = 0·002267 mal das Normalvolumen bei 0°, 1 Atm[1]), folglich ist $v'_2 = v'_1 = v' = 0{\cdot}002267$[2]).

Die Grösse a_1 bei Wasser lässt sich aus der Verdampfungswärme L_0 des reinen Wassers berechnen. Aus $L_0 = 576{\cdot}9$ gcal/g bei 50° C geht hervor $L_0 = 567{\cdot}9 \cdot 18{\cdot}015 = 10231$ gcal/gmol = 10231 · · 0·041318[3]) = 422·7 Liter/Atm. = 422·7 : 22·416 = **18·86** in normalen Einheiten. Und da $L_0 = \frac{a_1}{v_0} + RT$ ist, so wird (mit $RT = 1{\cdot}183$) $\frac{a_1}{v_0} = 17{\cdot}68$. Folglich $a_1 = 17{\cdot}68 \cdot 0{\cdot}0008132$, das ist $a_1 = 0{\cdot}014375 = 0{\cdot}0144$[4]), und $\sqrt{a_1} = 0{\cdot}1199 = 0{\cdot}12$.

Die Grösse a_2 bei Stickstoff lässt sich aus $(a_2)_k = 0{\cdot}00269$ bei T_k (126° abs.) (siehe Zustandsgleichung S. 202) einigermassen schätzen. Bei 50° C = 323° abs. wird dieser Wert in verdünntem Gaszustand gewiss geringer (etwa 0·6 mal) sein (vgl. Zustandsgleichung S. 21, 34 bis 36). Aber in so dichtem Zustande wie bei 1000 Atm.[5]) wird a_2 wiederum grösser sein (± 1·4 mal). Man kann demnach für a_2 etwa $a_2 = 0{\cdot}00269 \cdot 1{\cdot}4 \cdot 0{\cdot}6 = 0{\cdot}00226$ annehmen. Setzen wir vorläufig $a_2 = 0{\cdot}0022$, $\sqrt{a_2} = 0{\cdot}04690$.

Jetzt wird $\frac{a_1}{v_1^2} = \left(\frac{\sqrt{a_1}}{v_1}\right)^2 = \left(\frac{0{\cdot}1199}{0{\cdot}0007817}\right)^2 = (153{\cdot}4)^2 = 23520$ (Atm.), so dass $1 + \frac{p}{a_1/v_1^2} = 1 + \frac{1000}{23520} = 1{\cdot}0425$ wird. Man ersieht hieraus, dass

---

[1]) Amagat, loc. cit., S. 34. [2]) Da v'_1 (50°, 1 Atm.) = 1 + 0·000366618 · 50 = 1·1831 in normalen Einheiten ist, so ist das bei 92·51 : 760 = 1 : 8·215 Atm. (der Dampfdruck des Wassers bei 50°) = 1·1831 · 8·215 = 9·719. Das ist also = 9·719 : 0·0008132 = 11900mal v_0. In einigen Tabellen findet man dafür 12180 (vielleicht bei etwas geringerem Dampfdruck). Aus v'_2 (50°, 1000 Atm.) = 0·002267 · Volumen 0°, 1 Atm. folgt v'_2 = ibid : 1·1831 = 0·001916 · Volumen 50°, 1 Atm., somit statt 1000mal nur **522** mal kleiner als bei 1 Atm. (zufolge der Abweichungen vom Boyleschen Gesetz). Bartlett (loc. cit., S. 78) gibt dafür 516 an. [3]) 1 gcal ist nämlich = 41·863 · 10^6 Erg = ibid : 1·0132 · 10^6 · 10^3 = 41·318 · 10^{-3} Liter/Atm. [4]) Bei T_k wird $(a_1)_k = 0{\cdot}0103$ gefunden (Zustandsgleichung S. 203). Man würde somit bei 50° C ungefähr 0·0103 · 1·4 = 0·0144 erwarten, was vollständig mit dem aus L_0 berechneten Wert übereinstimmt. [5]) Bei 50°, 1000 Atm. ist nämlich $v'_2 = 0{\cdot}002267$, während v_1 beim flüssigen Wasser = 0·0007817 war. v'_2 ist demnach nur 3mal grösser als v_1, d. h. die Dichte des komprimierten Stickstoffs ist der kritischen Dichte des Wassers ungefähr gleich. Da die kritische Dichte des Stickstoffs 0·311 beträgt, so ist $(v_2)_k$ = 28·016 : 0·311 : 22416 = 90·09 : 22416 = 0·00402, das ist ± 2 mal grösser als v'_2, so dass die Dichte des N_2 bei 50°, 1000 Atm. schon das Doppelte der kritischen Dichte des N_2 ist!

im Normalfall bei $p = 1$ Atm. und a forteori bei $p = {}^1/_8$ Atm. der Wert von p völlig gegenüber $\frac{a_1}{v_1^2}$ vernachlässigt werden kann, denn sogar bei 1000 Atm. ist die Korrektion noch nicht grösser als 0·04.

$\frac{a_2}{v'^2} = \left(\frac{\sqrt{a_2}}{v'}\right)^2$ wird $= \left(\frac{0{\cdot}04690}{0{\cdot}002267}\right)^2 = (20{\cdot}69)^2 = \mathbf{428{\cdot}1}$, so dass $1 + \frac{a_2/v'^2}{p}$ $= 1 + \frac{428{\cdot}1}{1000} = \mathbf{1{\cdot}4281}$ wird. Hier ist also $\frac{a_2}{v'^2}$ keinenfalls gegenüber p zu vernachlässigen, was im Normalfall $p = 1$ (oder $p = {}^1/_8$) wohl der Fall ist. Denn alsdann ist (siehe Fussnote 2, S. 216) v' 522- (oder 4288-)mal grösser, d. h. v'^2 272500- (oder $18{\cdot}39 \cdot 10^6$-)mal grösser; so dass $\frac{a_2}{v'^2}$ statt 428·1 jetzt $= 0{\cdot}001571$ (oder $= 0{\cdot}00002328$) wird, was gegenüber 1 (oder ${}^1/_{8{\cdot}215} = 0{\cdot}1217$) sicherlich vernachlässigbar ist.

Wir haben demnach für den Vorfaktor in (6):

$$\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^2 \frac{1 + \dfrac{p}{a_1/v_1^2}}{1 + \dfrac{a_2/v'^2}{p}} = 1{\cdot}0821 \cdot \frac{1{\cdot}0425}{1{\cdot}4281} = 1{\cdot}0821 \cdot 0{\cdot}7300 = \mathbf{0{\cdot}7899} \text{ (statt 1).}$$

Und jetzt wollen wir den Exponenten $\frac{L_0 - L}{RT} - \beta'$ nach (7) berechnen.

Erstens:

$$\frac{\left(\frac{a_1}{v_0} - \frac{a_1}{v_1}\right) + \frac{a_1}{v'}}{RT} = \frac{-\frac{a_1}{v_1}\left(1 - \frac{v_1}{v_0}\right) + \frac{a_1}{v'}}{RT} = \left[-\frac{0{\cdot}014375}{0{\cdot}0007817}(1 - 0{\cdot}9613) + \right.$$

$$\left. + \frac{0{\cdot}014375}{0{\cdot}002267}\right] : 1{\cdot}1831,$$

oder $= (-18{\cdot}39 \cdot 0{\cdot}0387 + 6{\cdot}3410) : 1{\cdot}1831 = (6{\cdot}3410 - 0{\cdot}7117) : 1{\cdot}1831 =$
$= 5{\cdot}6293 : 1{\cdot}1831 = \mathbf{4{\cdot}7581}$ (statt 0).

Zweitens:

$$1 - \frac{p(v' - v_1)}{RT} = 1 - \frac{1000\,(0{\cdot}002267 - 0{\cdot}0007817)}{1{\cdot}1831} = 1 - \frac{1{\cdot}4853}{1{\cdot}1831} =$$
$$= 1 - 1{\cdot}2554 = \mathbf{-0{\cdot}2554} \text{ (statt 0).}$$

Drittens:

$$-\frac{a_2/v'}{RT}\left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}} - 1\right)^2 = -\left(\frac{0{\cdot}0022}{0{\cdot}002267} : 1{\cdot}1831\right)\left(\frac{0{\cdot}1199}{0{\cdot}04690} - 1\right)^2 =$$
$$= -\frac{0{\cdot}97045}{1{\cdot}1831}(1{\cdot}5563)^2 = -0{\cdot}82026 \cdot 2{\cdot}4221 = \mathbf{-1{\cdot}9868} \text{ (statt 0).}$$

Viertens:

$$-2\frac{a_2/v'^2}{p+a_2/v'^2}\left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}}-1\right)=-2\frac{428{\cdot}1}{1428{\cdot}1}\left(\frac{0{\cdot}1199}{0{\cdot}04690}-1\right)=$$
$$=-0{\cdot}59953\cdot 1{\cdot}5563=-0{\cdot}9330 \text{ (statt 0).}$$

Man ersieht aus diesen Zahlenwerten, dass keines von den letzten zwei Korrektionsgliedern (bzw. $-\frac{\alpha'}{RT}$ und $-\beta'$), welche von der Differenz der $\sqrt{a}$-Werte des Wassers und des Stickstoffs herrühren, in weitester Ferne vernachlässigbar ist. Die Werte 1·99 und 0·93 ergeben zusammen 2·92; während die ersten zwei Werte zusammen (die Hauptglieder) 4·76 — 0·26 = 4·50 ergeben; so dass 2·92 sogar **65 %** von 4·50 ist!!

Für den Exponenten $(L_0 - L):RT - \beta'$ bekommen wir jetzt:

$$\frac{L_0-L}{RT}-\beta'=4{\cdot}5027-2{\cdot}9198=1{\cdot}5829 \text{ (statt 0).}$$

Und so wird schliesslich nach (6):

$$\frac{p_1}{p_0}=0{\cdot}7899\cdot e^{1{\cdot}5829}=0{\cdot}7899\cdot 4{\cdot}869=3{\cdot}846 \text{ (statt 1).}$$

Experimentell gefunden ist **3·933**, so dass das theoretische Ergebnis fast vollkommen mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Bedenken wir, dass eine Änderung von $10^4\, a_2$ um eine Einheit (1 auf 22 also) eine Änderung von $\frac{p_1}{p_0}$ um 0·20 in gleichem Sinne ergibt, so würde mit $a_2 = 0{\cdot}00224$ eine vollkommene Übereinstimmung erreicht sein (oben wurde 0·00226 geschätzt).

Aus dem obigen ist somit ersichtlich, dass die Theorie das experimentell gefundene Resultat quantitativ wiederzugeben vermag, zumal wenn man bedenkt, dass bei der Ableitung der Formeln (6) und (7) noch einige kleine Vernachlässigungen gemacht sind[1]).

Das tatsächlich aus den BARTLETTschen Versuchen $p_1:p_0 = 3{\cdot}93$ hervorgeht, ergibt sich aus den folgenden Überlegungen.

Denken wir uns, dass bei 50° C und 1 Atm. 1 Grammol Wasserdampf ein Volumen v einnimmt, so nimmt diese Menge unter dem Sättigungsdruck p_0 ($^1/_8$ Atm. bei 50° C) ein Volumen $v:p_0$ ein, so dass im Volumen 1 vorhanden sind:

$$N_0=\frac{p_0}{v} \text{ Grammol Wasserdampf (Druck } p_0 = {}^1/_8 \text{ Atm.).}$$

[1]) Speziell wird vielleicht nicht ganz genau $v_1' = v_2' (= v')$ gesetzt werden können.

Nun wird bei N_2 (50° C) bei 1000 Atm. das Volumen 522 mal kleiner (siehe die Fussnote 2, S. 216). Da dieses für 1 Grammol bei 1 Atm. ebenfalls $= v$ ist, so wird es jetzt $= \frac{v}{522}$.

Nun ist $p(1-x') = p_1$, so dass $1-x'$ (der Molbruch H_2O-Dampf im Gasgemisch) $= \frac{p_1}{p} = \frac{p_1}{1000}$ wird. Im Volumen $\frac{v}{522}$ sind also $\frac{p_1}{1000}$ Grammol H_2O-Dampf vorhanden, so dass im Volumen 1 vorhanden sind:

$N_1 = \frac{p_1}{1000} \cdot \frac{522}{v}$ Grammol Wasserdampf (Druck $p = 1000$ Atm.).

Für das Verhältnis $\frac{N_1}{N_0}$ wird demnach gefunden:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{522}{1000} \frac{p_1}{p_0},$$

so dass

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{1000}{522} \frac{N_1}{N_0} = 1{\cdot}916 \frac{N_1}{N_0}$$

wird. Nun ist nach BARTLETT bei 50° C $N_0 = 82{\cdot}94$ mg/Liter, $N_1 = 170{\cdot}3$ mg/Liter, so dass experimentell $\frac{N_1}{N_0} = 2{\cdot}053$ gefunden wird. Folglich ist

$$\frac{p_1}{p_0} = 1{\cdot}916 \cdot 2{\cdot}053 = 3{\cdot}933 \text{ (experimentell)},$$

wie wir oben hingeschrieben haben.

Und hiermit haben wir wohl alles gesagt, was theoretisch über dieses interessante Problem zu sagen wäre. Für andere Drucke als 1000 Atm. und andere indifferente Gase hat man immer nur, wie wir das hier getan haben, die ganz allgemeinen Formeln (6) und (7) von Abschn. IV auszurechnen, wobei man $\frac{p_1}{p_0}$ (experimentell) ganz wie oben aus den experimentell gefundenen Werten von N_0 und N_1 berechnet.

Tavel sur Clarens (Schweiz), Juni und September 1929.

Über an der Grenzfläche von Metall und Luft hervorgerufene Spannungsänderungen.

Von

Marie Andauer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 29.)

An Luft grenzende Metalle werden an einer Stelle mit einer *NaOH*-Lösung in Berührung gebracht und abwechselnd anodisch und kathodisch polarisiert. Hierdurch wird bei Verwendung von *Pt, Ag, Hg, Ni* und *Fe* eine Spannungsänderung an der Grenze von Metall und Luft hervorgerufen. Dieser Effekt wird mit dem Vorhandensein einer Lösung an der Grenze von Metall und Luft erklärt. Bei *Pd, Cu* und *Al* wurde dieser Effekt nicht beobachtet.

Der Wert einer an der Grenze von Metall und Luft auftretenden Spannung ist bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen innerhalb $^2/_{100}$ bis $^3/_{100}$ Volt konstant[1]).

Nachfolgende Versuche zeigen, dass sich diese Spannung bei einigen Metalldrähten längs ihrer ganzen Oberfläche verändert, wenn

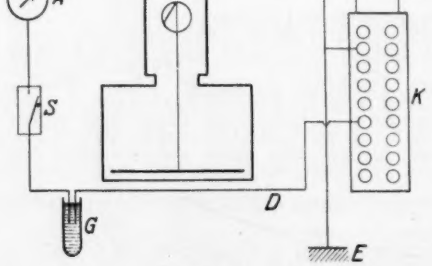


Fig. 1.

eine Stelle des Metalls elektrolytisch mit Wasserstoff oder Sauerstoff beladen wird. Die Versuche wurden mit folgender Anordnung ausgeführt. Unter der Grundfläche eines α-Elektroskops (Fig. 1), welche eine mit einem Drahtnetz versehene Öffnung hatte, war parallel zur

[1]) Bezüglich der Potentialdifferenz Metall/Luft vgl. Z. physikal. Chem. **125**, 135. 1927. **138**, 357. 1928.

Öffnung ein dünner Metalldraht D ausgespannt. Der Abstand des Drahtes von der Elektroskopgrundfläche betrug ungefähr 3 mm. Das eine Ende des Drahtes war mit dem Laufstöpsel eines WILSMORE-Kastens K verbunden, das andere in ein mit norm. $NaOH$ gefülltes Gefäss G getaucht. Der eine Pol der Batterie B war geerdet, der andere mit einem ebenfalls in die Lösung getauchten Platindraht verbunden. Mit A ist ein Amperemeter, mit S ein Stromunterbrecher bezeichnet. Die Luft unter der Öffnung der Elektroskopgrundfläche wurde mittels Polonium ionisiert und die Fallzeit bei offenem Stromkreis und einer bestimmten zwischen geerdetem Draht und der Elektroskopgrundfläche bestehenden Spannung bestimmt[1]). Dann wurde der Stromkreis in S geschlossen und die Fallzeit sowohl bei anodischer als kathodischer Polarisation des Drahtes D aufs neue gemessen. Das durchschnittliche Potential des Drahtes betrug nach Stromschluss, da der Widerstand des Drahtes gegen den der Lösung bei allen Versuchen sehr gering war, maximal $\pm 0{\cdot}02$ Volt. Diese zwischen Draht und Elektroskop geschaltete Spannung ruft nur eine geringe, die zeitweilig beobachteten Schwankungen nicht überschreitende Veränderung der Fallzeit hervor. Bei Verwendung von Platin-, Silber-, Eisen- und Nickeldrähten war die Fallzeit sofort nach Einschalten des Stromes sowohl bei anodischer als kathodischer Polarisation des Drahtes von der vor Stromschluss beobachteten Fallzeit verschieden. Bei anodischer Polarisation wurde eine längere, bei kathodischer hingegen eine kürzere Fallzeit beobachtet[2]).

Diese Veränderungen der Fallzeit können, da bei Stromschluss die Versuchsanordnung nicht verändert wird und die Potentialdifferenz zwischen Draht und Elektroskop annähernd die gleiche bleibt, nur durch eine Veränderung der an der Grenze des polarisierten Drahtes D und Luft auftretenden Spannung hervorgerufen werden. Nach Öffnen des Stromkreises wurde wieder die gleiche Fallzeit wie vor der Polarisation des Drahtes gefunden. Um die durch Polarisation hervorgerufenen Spannungsänderungen an der Grenze von Draht und Luft zu bestimmen, wurden bei offenem Stromkreis durch Einschalten verschiedener Spannungen zwischen Draht und Erde und Bestimmung der Fallzeit diejenigen Spannungen ermittelt, nach deren Einschalten gleiche Fallzeiten wie bei anodischer bzw. kathodischer Polarisation

[1]) Die Spannung wurde so gewählt, dass einer kleinen Spannungsänderung eine möglichst grosse Änderung der Fallzeit entsprach. [2]) Die Aufladung des Elektroskops war bei allen Versuchen negativ.

des Drahtes beobachtet wurden. Um diese Spannungswerte hat sich also bei der Polarisation des Drahtes die Spannung an der Grenze von Metall und Luft verändert.

Es wurden Versuche mit Platin-, Palladium-, Gold-, Silber-, Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Aluminiumdrähten, ferner mit Quecksilber ausgeführt. Bei letzteren Versuchen wurde an Stelle des Drahtes ein mit *Hg* gefülltes Porzellanschiff gestellt, in welches ein Platindraht eingetaucht war. Der Platindraht wurde abwechselnd anodisch und kathodisch polarisiert. Bei einem weiteren Versuch wurde die an eine $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4-Lösung grenzende Quecksilberfläche selbst anodisch und kathodisch polarisiert. Bei der Polarisation von *Pd*, *Cu* und *Al* wurde keine Veränderung der Spannung Metall/Luft beobachtet. Die mit *Pt*, *Ag*, *Hg*, *Ni* und *Fe* ausgeführten Versuche sind in Tabelle 1 bis 6 verzeichnet. Die erste Kolumne der Tabelle enthält die Spannungen zwischen Draht und Elektroskop, bei welchen die Fallzeiten gemessen wurden, in der Reihenfolge der ausgeführten Bestimmungen. Neben diesen Werten in der zweiten Kolumne wird angegeben, ob die Bestimmung der Fallzeit bei offenem oder geschlossenem Stromkreis erfolgte. Der erstere Fall wird mit O bezeichnet, der letztere mit einem A oder K, je nachdem der Draht *D* Anode oder Kathode war. In der dritten Kolumne sind die entsprechenden Fallzeiten verzeichnet. In der vierten Kolumne sind die Differenzen *E* der bei offenem und geschlossenem Stromkreis gleiche Fallzeiten hervorrufenden Spannungen, daher die Spannungsänderungen an der Grenze von Metall und Luft bei der Polarisation enthalten. Die Fallzeiten sind Mittelwerte von mindestens zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen und wurden durchschnittlich mit einem Fehler von 1 % bestimmt. Aus den Werten der Tabellen ist ersichtlich, dass sich die Spannung an der Grenze von *Pt*, *Ag*, *Hg*, *Ni*, *Fe* und Luft bei anodischer und kathodischer Polarisation der Metalle um einige Hundertel bis 0·2 Volt verändert.

Man kann diese Ergebnisse qualitativ mit der Annahme erklären, dass sich die an das Metall grenzende Adhäsionsschicht wie eine Lösung verhält. Hiernach bilden Draht, Lauge und die an das Metall grenzende leitende Schicht ein galvanisches Element. Bei Stromschluss wird primär die Spannung Draht/Lauge verändert, worauf durch Betätigung des Elements eine Änderung der an der Grenze von Draht und Luft vorhandenen Spannung erfolgt. Die an das Metall grenzende Schicht müsste demnach bei anodischer Polarisation negativer, bei

kathodischer hingegen positiver werden. In der Tat wird die an Luft grenzende Seite der Doppelschicht bei anodischer Polarisation stets negativer, bei kathodischer Polarisation hingegen positiver. Schwieriger ist es, für die bei verschiedenen Metallen auftretenden quantitativen Unterschiede eine einwandfreie Erklärung zu finden. Die Veränderung der Spannung Metall/Luft ist bei *Pt*, *Hg* und auch bei *Ni* bedeutend grösser als bei *Fe* und *Ag*. Noch geringer — experimentell nicht nachweisbar — ist die Wirkung bei *Pd*, *Cu* und *Al*. Bei Quecksilber zeigte sich ausserdem die bei anderen Metallen nicht beobachtete Erscheinung, dass nur die durch anodische Polarisation bewirkte Änderung bei Öffnung des Stromkreises zurückgeht, die durch kathodische Polarisation hervorgerufene Spannungsänderung aber auch bei geöffnetem Stromkreis bestehen bleibt (siehe Tabelle 4) und der ursprüngliche Zustand der *Hg*-Oberfläche nur durch erneuerte anodische Polarisation wieder hergestellt werden kann. Bei *Au* waren die erhaltenen Resultate unsicher, bei einzelnen Versuchen wurde eine der bei *Pt* beobachteten gleiche Veränderung der Spannung Metall/Luft gefunden, bei anderen hingegen keine Veränderung beobachtet. Wenn man die Spannungsänderungen auf eine Wasserstoff- bzw. Sauerstoffpolarisation in einer der Metalloberfläche adhärierenden Wasserhaut zurückführt, so könnte man immerhin verstehen, dass bei Metallen, wie *Cu* und *Al* in Berührung mit Luft, eine solche wegen der depolarisierenden Wirkung der in der Wasserhaut gelösten Oxyde und des O_2 nicht zustande kommen kann. Bei *Fe* und *Ni* könnten Passivierungserscheinungen eine Rolle spielen. Schwer verständlich ist aber das von *Pt* abweichende Verhalten des *Pd* und *Au*, sowie das besondere Verhalten des *Hg*, wenn man dieses mit dem des ihm chemisch ähnlichen *Ag* vergleicht.

Nach der für die beobachteten Spannungsänderungen gegebenen Erklärung kann eine Änderung des Potentials an der Drahtoberfläche nur dann zustande kommen, wenn sich längs dieser eine leitende Schicht befindet. Die Veränderung der Spannung Metall/Luft zeigt uns also das Vorhandensein einer solchen Schicht an. Wird nun etwa durch Erhöhung der Temperatur die an das Metall grenzende leitende Schicht zum Verschwinden gebracht, so muss auch die beobachtete Spannungsänderung ausbleiben. Dieser Effekt könnte daher möglicherweise ein Kriterium dafür sein, wann die an der Metalloberfläche vorhandene leitende Schicht verschwindet. Ich beabsichtige, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Tabelle 1. Platindraht[1]).

Spannung in Volt	Polarisations-zustand des Drahtes	Fallzeit	E
— 0·90	O	6 Min. 9 Sek.	
— 0·90	A	6 „ 34 „	
— 0·90	O	6 „ 10 „	
— 1·00	O	6 „ 33 „	— 0·10
— 0·90	K	5 „ 19 „	
— 0·90	O	6 „ 7 „	
— 0·74	O	5 „ 18 „	+ 0·16
— 0·40	O	6 „ 16 „	
— 0·40	A	8 „ 9 „	
— 0·40	O	6 „ 11 „	
— 0·53	O	8 „ 12 „	— 0·13
— 0·40	K	4 „ 24 „	
— 0·40	O	6 „ 20 „	
— 0·28	O	4 „ 26 „	+ 0·12

Tabelle 2. Silberdraht.

Spannung in Volt	Polarisations-zustand des Drahtes	Fallzeit	E
— 0·50	O	6 Min. 4 Sek.	
— 0·50	A	6 „ 24 „	
— 0·50	O	6 „ 7 „	
— 0·54	O	6 „ 23 „	— 0·04
— 0·50	K	5 „ 37 „	
— 0·50	O	6 „ — „	
— 0·45	O	5 „ 35 „	+ 0·05
— 0·50	O	5 „ 44 „	
— 0·50	A	6 „ 6 „	
— 0·50	O	5 „ 40 „	
— 0·54	O	6 „ 2 „	— 0·04
— 0·50	K	5 „ 18 „	
— 0·50	O	5 „ 45 „	
— 0·44	O	5 „ 18 „	+ 0·06

[1]) Nach Erhitzen eines Platindrahtes bis zur Rotglut wird die Spannung an der Grenze von Draht und Luft durch Polarisation des Drahtes bedeutend weniger beeinflusst.

Tabelle 3. Quecksilber und Platindraht.

Spannung in Volt	Polarisationszustand des Drahtes	Fallzeit	E
— 0·30	O	7 Min. 20 Sek.	
— 0·31	A	8 „ 42 „	
— 0·30	O	7 „ 12 „	
— 0·41	O	8 „ 47 „	— 0·10
— 0·29	K	4 „ 47 „	
— 0·30	O	5 „ 53 „	
— 0·31	A	8 „ 36 „	
— 0·30	O	7 „ 2 „	
— 0·15	O	4 „ 45 „	+ 0·14

Tabelle 4. Quecksilber.

Spannung in Volt	Polarisationszustand des Drahtes	Fallzeit	E
— 1·10	O	4 Min. 17 Sek.	
— 1·10	A	5 „ 16 „	
— 1·10	O	4 „ 14 „	
— 1·30	O	5 „ 20 „	— 0·20
— 1·10	K	3 „ 40 „	
— 1·10	O	3 „ 47 „	
— 1·10	A	5 „ 14 „	
— 1·10	O	4 „ 14 „	
— 1·00	O	3 „ 44 „	+ 0·10

Tabelle 5. Nickeldraht.

Spannung in Volt	Polarisationszustand des Drahtes	Fallzeit	E
— 0·90	O	6 Min. 30 Sek.	
— 0·92	A	7 „ 4 „	
— 0·90	O	6 „ 30 „	
— 1·00	O	7 „ 8 „	— 0·08
— 0·88	K	5 „ 56 „	
— 0·90	O	6 „ 35 „	
— 0·76	O	6 „ — „	+ 0·12
— 0·80	O	6 „ 13 „	
— 0·82	A	7 „ 2 „	
— 0·80	O	6 „ 18 „	
— 0·88	O	7 „ 2 „	— 0·06
— 0·78	K	5 „ 48 „	
— 0·80	O	6 „ 16 „	
— 0·68	O	5 „ 48 „	+ 0·10

Tabelle 6. Eisendraht.

Spannung in Volt	Polarisationszustand des Drahtes	Fallzeit	E
— 0·70	O	8 Min. — Sek.	
— 0·72	A	8 „ 46 „	
— 0·70	O	8 „ 2 „	
— 0·78	O	8 „ 50 „	— 0·06
— 0·68	K	7 „ 28 „	
— 0·70	O	7 „ 56 „	
— 0·65	O	7 „ 26 „	+ 0·03
— 0·70	O	7 „ 30 „	
— 0·72	A	7 „ 53 „	
— 0·70	O	7 „ 28 „	
— 0·80	O	7 „ 54 „	— 0·08
— 0·68	K	7 „ 12 „	
— 0·70	O	7 „ 33 „	
— 0·66	O	7 „ 12 „	+ 0·02

Diese Arbeit wurde im III. Chemischen Institut der Kgl. Ung. Pazmany-Péter-Universität in Budapest unter Leitung des Herrn Prof. G. Buchböck ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer für sein ständiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle wärmstens zu danken.

Herrn Prof. J. Groh schulde ich für die gütige Überlassung des Poloniumpräparats Dank.

Titan und Wasserstoff[1]).

Von

L. Kirschfeld und **A. Sieverts.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 29.)

Am System Titan—Wasserstoff werden die Isobare für Atmosphärendruck zwischen Zimmertemperatur und 1000° und die Isothermen zwischen 500° und 1000° gemessen. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass sowohl die Isobaren wie die Isothermen eine Unstetigkeit besitzen, wie sie auch der Palladiumwasserstoff bei tieferen Temperaturen zeigt.

Cl. Winkler[2]) reduzierte Titandioxyd mit Magnesium und erhielt nach dem Behandeln mit Salzsäure eine schwarze Substanz, die neben Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthielt, und der er die Formel Ti_3HO_4 zuschrieb. Diese von Winkler als „Oxyhydrid" bezeichnete Substanz war vermutlich ein Gemisch von Titanwasserstoff mit niederem Oxyd.

Beim Glühen und Abkühlen von amorphem Titan im Wasserstoffstrom bekam E. A. Schneider[3]) ein stark pyrophores Produkt, das an der Luft sofort mit grosser Wasserstoffflamme verbrannte.

Maurice Billy[4]) stellte reines Titan durch Einwirkung von Natriumhydrid auf $TiCl_4$ im Wasserstoffstrom dar. Er erhielt nach dem Auswaschen ein mattschwarzes Pulver, für das er nach Messung des bei 800° abgepumpten Wasserstoffs die Formel Ti_4H_5 aufstellte.

Über ältere und eigene Versuche zur Darstellung eines gasförmigen Titanwasserstoffs wird an anderer Stelle berichtet werden[5]).

Eigene Versuche.

Die Darstellung des für die Versuche benutzten Titanmetalls geschah folgendermassen: Titantetrachlorid (technisch, bezogen von der deutschen Auergesellschaft) wurde mit Natriumamalgam einmal langsam destilliert und hierauf dreimal fraktioniert[6]). Die reine Flüssigkeit

---

[1]) L. Kirschfeld, Über das Verhalten von Titan, Vanadin und Eisenvanadinlegierungen gegen Wasserstoff. Diss. Frankfurt a. M. 1927. [2]) Cl. Winkler, Berl. Ber. **23**, 2661. 1890. [3]) E. A. Schneider, Z. anorgan. Chem. 8, 81. 1895. [4]) Maurice Billy, Ann. Chim. (9) **16**, 5 bis 54. Chem. Ztrblt. **1921**, III, 934. [5]) Harro Hagen, Diss., noch ungedruckt. Jena 1928. [6]) Wagner, Berl. Ber. 21, 960. 1888.

ging konstant bei 136 ∓ 0·25° (unkorrigiert) über, war vollkommen farblos und frei von Nebenbestandteilen. Die so gereinigte Substanz wurde in der Stahlbombe von LELY und HAMBURGER[1]) mit metallischem Natrium reduziert. Dieses war als Natrium pro analysi von E. Merck, Darmstadt, bezogen und nochmals im Vakuum sublimiert worden; es wurde in einem Überschuss von 25% angewandt. Zur Einleitung der Reaktion wurde die Stahlbombe im elektrischen Ofen auf 700° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit absolutem Alkohol von überschüssigem Natrium befreit, sodann mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen. Das in fast theoretischer Ausbeute erhaltene Metall war zum Teil zu kleinen silberweissen Kugeln zusammengeschmolzen, zum Teil dunkel und feinkörnig. Verwendet wurde, unter Aussonderung der grösseren Stücke, ein grobes Pulver.

Durch tagelanges Erwärmen mit mässig konzentrierter Salzsäure wurde eine Probe des Metalls gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt und die ausgefallene Titansäure gewaschen und geglüht. Die Analysen ergaben 99·3 und 99·5%, im Mittel also 99·4% *Ti*.

Das Metall wurde in den Quarzkolben des üblichen Absorptionsapparats[2]) gebracht, der Kolben leergepumpt und dann auf 1100° erhitzt, wobei rund 13 cm^3 Gas von 1 g Metall abgegeben wurden. Das Gas verpuffte mit Luft, war also wahrscheinlich Wasserstoff, der beim Zerstören des Natriums in statu nascendi aufgenommen worden war. Nach dem Abpumpen dieses Gases wurde das Metall im Vakuum etwa 1 Stunde bei 1100° gehalten und dann langsam abgekühlt. Nach dieser Vorbehandlung zeigte es stets normale Absorptionseigenschaften.

Bei Zimmertemperatur wird kein Wasserstoff aufgenommen, erst bei 375° beginnt die Absorption[3]). Die anfänglich träge Reaktion wird nach wenigen Minuten lebhafter, um schliesslich mit ziemlicher Heftigkeit den Gleichgewichtszustand zu erreichen, ein Verlauf, der für den exothermen Charakter des Vorgangs spricht. Bei allen oberhalb 400° liegenden Temperaturen verliefen die Einstellungen sehr schnell, soweit nicht aus besonderen Gründen Reaktionsverzögerungen eintraten (vgl. S. 231). Die Reproduzierbarkeit der Absorptionswerte war zufriedenstellend (vgl. Tabelle 1), doch nahmen bei wiederholtem

[1]) LELY und HAMBURGER, Z. anorgan. Chem. **89**, 209. 1914. Die Darstellung des Titans wurde von Herrn Dr. HUBER ausgeführt, vgl. auch die vorläufige Mitteilung in den Berl. Ber. **59**, 2891. 1926. [2]) Vgl. Z. anorgan. Chem. **146**, 149. 1925. [3]) Die Temperatur wurde mehrfach bestätigt.

Abpumpen und Wiederbeladen mit Wasserstoff die absorbierten Mengen jedesmal um etwa 2% ab, eine „Alterungs"-Erscheinung, die auch bei anderen Hydriden[1]) oft beobachtet worden ist. Regelmässig angestellte Kontrollversuche ergaben Übereinstimmung zwischen zugegebenen und abgepumpten Wasserstoffmengen innerhalb $\mp$ 0·5%.

Die Isobare für Atmosphärendruck.

In Tabelle 1 sind alle bei Atmosphärendruck gemessenen Absorptionswerte zusammengestellt. Infolge der erwähnten Alterungserscheinungen liegen die einzelnen bei der gleichen Versuchstemperatur bestimmten Werte etwas auseinander.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Titan	Zimmer-temp.	Kubikzentimeter H_2 absorbiert bei:						
			400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
16	0·3247	—	387·7	363·4	328·0	183·9	140·9	98·2	66·1
17	0·3247	398·8	380·4	356·3	322·2	181·4	138·3	94·7	65·3
18	0·3247	—	—	—	320·6	178·7	—	—	—
18	0·3247	—	—	—	—	180·6	—	—	—
19	0·2745	—	—	—	—	—	133·1	—	63·5
19	0·2745	—	—	—	—	—	134·7	—	—
20	0·2745	399·8	383·0	—	317·5	—	133·7	—	—
21	0·2745	—	—	—	319·2	—	—	—	—
22	0·2745	—	—	349·5	313·7	—	—	—	—
23	0·2745	—	—	—	311·0	—	—	—	—
24	0·2745	—	—	345·3	—	—	—	—	—
25	0·2745	—	—	341·1	—	—	—	—	—
26	0·2745	—	—	—	—	—	—	—	61·8
27	0·2745	—	—	—	297·7	—	—	—	—
28	0·2608	407·4	—	366·0	334·7	—	—	—	—
29	0·2608	405·8	—	—	—	—	—	—	—

Die Werte für Zimmertemperatur

wurden erhalten, indem man das bei 400° gesättigte Hydrid in Wasserstoff von etwas mehr als Atmosphärendruck sehr langsam abkühlte. Da nur noch wenig Gas aufgenommen wurde, stellte sich dabei annähernd Atmosphärendruck her. Obschon die einzelnen Messungen um nicht mehr als 2% voneinander abwichen, ist es wegen der geringen Absorptionsgeschwindigkeit unterhalb 400° nicht sicher, ob so das Gleichgewicht für Zimmertemperatur erreicht wird.

Legt man die höchste gemessene Absorption von 407·4 cm^3 H_2 auf 1 g Titan zugrunde, so ergibt sich, dass 1 g Titan 0·0364 g Wasserstoff, 1 Volumen Titan 1800 Volumen Wasserstoff, 1 Atom Titan

[1]) Vgl. z. B. Sieverts und Roell, Z. anorgan. Chem. **153**, 289. 1926.

1·75 Atome Wasserstoff, entsprechend dem Atomverhältnis $Ti:H = 4:7$ aufnimmt. Unter den bekannten festen Hydriden haben nur die Hydride des Lithiums, Natriums und Calciums höheren Wasserstoffgehalt als das Titanhydrid.

Äusserlich zeigt das mit Wasserstoff beladene Metall eine etwas hellere Farbe als das wasserstofffreie. Das Hydrid hat schönen Metallglanz und behält die geometrische Form der angewandten Metallstücke.

Die Dichte des Metalls war 4·523, die Dichte des Hydrids (mit 376 cm³ H_2 in 1 g Titan) 3·912. Bei der Aufnahme des Wasserstoffs hatte sich also die Dichte um 13·5% verringert, das spezifische Volumen um 15·5% vermehrt[1]).

Der Verlauf der Isobare

ist in Fig. 1 wiedergegeben, die absorbierten Mengen als Ordinaten, die Temperaturen als Abszissen. Es ist ersichtlich, dass die Isobare des Titanwasserstoffs dem gleichen Typus angehört, wie die Isobaren der Hydride des Zirkoniums, des Thoriums und anderer halbmetallischer Hydride. Bezeichnend für alle diese Kurven ist der mittlere steil abfallende Teil. Er ist bisher kaum näher untersucht worden[2]), entweder weil die Temperaturen unterhalb des Steilabfalls so niedrig lagen, dass die Einstellungsgeschwindigkeiten zu klein waren (Hydride des Vanadins und Tantals), oder weil sich sonst in der Nähe des Steilabfalls experimentelle Schwierigkeiten ergaben (Hydride der seltenen Erdmetalle, des Zirkoniums und Thoriums). Beim Titanhydrid aber fällt der steile Kurventeil in ein für die Untersuchung sehr günstiges Temperaturintervall zwischen 600° und 700°. Deshalb wurde dieser Temperaturbereich eingehender studiert. Der Gang des Versuchs, dessen Ergebnisse in Tabelle 2 wiedergegeben sind, war folgender:

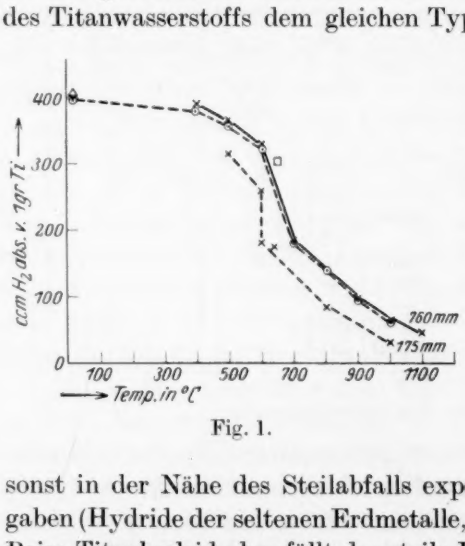


Fig. 1.

[1]) Z. anorgan. Chem. **172**, 1. 1928. [2]) Nur am Palladiumwasserstoff, vgl. Alfred Bartsch, Diss. Leipzig 1917. Ferner unter anderen: L. J. Gillespie und F. P. Hall, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1207. 1926.

Tabelle 2. Versuch 18. Atmosphärendruck (749 bis 753 mm *Hg*), angewandt 0·3247 g *Ti*.

cm^3 H_2 abs. v. 1 g *Ti*	301·7	178·7	182·7	187·1	190·7	195·2	198·8	201·9
Temperatur in Grad	650	700	690	680	670	660	650	650
							inkonstant	
cm^3 H_2 abs. v. 1 g *Ti*	206·1	212·1	320·6	299·0	293·8	270·5	253·8	180·6
Temperatur in Grad	650	650	600	650	660	670	670	700
	inkonstant					inkonstant		

Das in Wasserstoff erkaltete Metall (von Versuch 17) wurde auf 650° erhitzt. Der gemessene Wert gehört zum oberen Kurventeil. Nach abermaligem Erkalten in Wasserstoff wurde auf 700° erwärmt, der Absorptionswert lag auf dem unteren Kurvenast. Dahin fielen auch die bei langsamer Abkühlung von 10° zu 10° sich rasch einstellenden Werte bei 690°, 680°, 670° und 660°. Erst bei 650° war die Gasaufnahme stärker, doch verlief sie so langsam, dass das Ende nicht abgewartet wurde. Bei weiterem Abkühlen aber wurde rascher Gas aufgenommen und bei 600° der hohe Absorptionswert in kurzer Zeit erreicht.

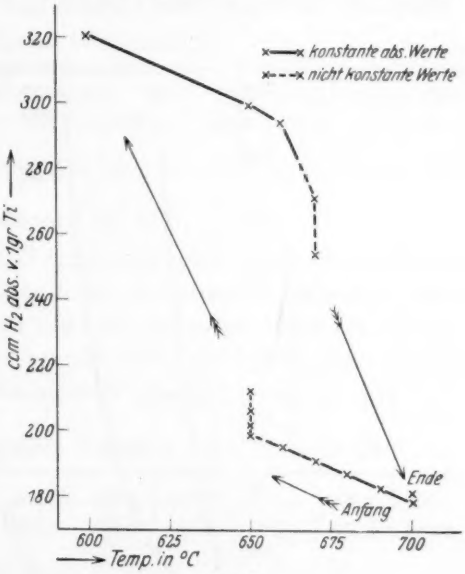


Fig. 2.

Beim Wiedererhitzen verlief die Gasabgabe auf dem oberen Teil der Kurve bis 660° ganz normal, lebhafter wurde sie erst bei 670°, doch wurde hier die Endeinstellung innerhalb der Versuchsdauer nicht erreicht. Dagegen stellte sich bei 700° der tiefe Absorptionswert rasch ein (vgl. die graphische Darstellung in Fig. 2).

Man kann also beim Abkühlen (Gasaufnahme) den unteren Kurventeil bis 660° abwärts, beim Erwärmen (Gasabgabe) den oberen Kurvenast bis 660° aufwärts verfolgen; bei 660° sind zwei um 98·6 cm^3 verschiedene Werte gemessen worden, die beide mit gleichem Recht als Gleichgewichtszahlen gelten könnten. Die Messungen bei 650°

während der Abkühlung und bei 670° während des Erhitzens aber beweisen, dass zwischen diesen beiden Temperaturen die Einstellungen stark verzögert sein können. Alles spricht dafür, dass die Isobare in der Nähe von 660° eine Unstetigkeit besitzt. Bei der Besprechung der Isothermen wird darauf weiter einzugehen sein.

Die Isothermen.

Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgte oberhalb 400° so rasch, dass die Isothermen meist auf zwei verschiedenen Wegen erhalten wurden, einmal durch stufenweises Abpumpen von Wasserstoff aus dem gesättigten Hydrid und sodann durch Zugabe von Wasserstoff zu dem Metall. In Fig. 3 sind die durch Gasabgabe erhaltenen Werte durch Kreuze, die übrigen durch Kreise bezeichnet.

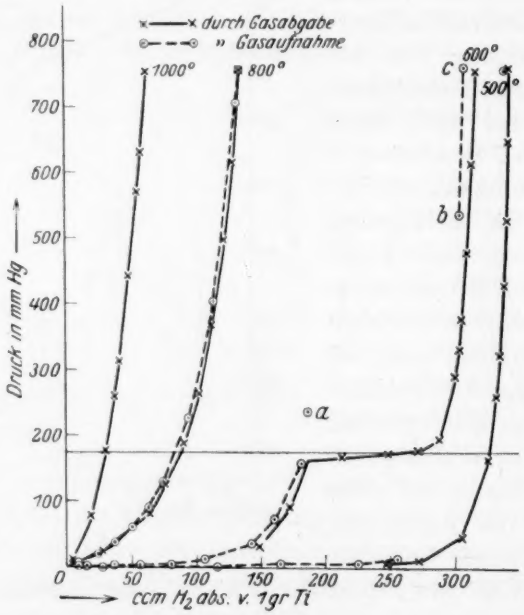


Fig. 1.

Die Isotherme bei 1000°.

Tabelle 3. 1000°, angewandt 0·2745 g *Ti*. Gasabgabe (Versuch 26).

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	61·8	57·1	54·6	48·4	41·0	37·1	30·0	17·8	3·8
Druck Millimeter *Hg*	753·1	630·1	570·4	442·2	313·2	259·4	176·1	79·2	8·3

Die Kurve ist nur durch Gasabgabe gemessen worden; nach den Erfahrungen bei tieferen Temperaturen hätte sich bei Gasaufnahme das gleiche ergeben. Alle Einstellungen erfolgten rasch. Die absorbierte Menge m ist bei 1000° der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck p annähernd proportional ($m = k\sqrt{p}$).

Die Isotherme bei 800°.

Die Einstellung der Sättigungswerte war bei Gasaufnahme und -abgabe gleich gut.

Tabelle 4. 800°, angewandt 0·2745 g *Ti*. Gasabgabe (Versuch 19).

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	134·7	128·5	121·7	112·0	101·7	90·7	63·1	26·6
Druck Millimeter *Hg* .	751·8	614·6	496·9	367·8	263·6	189·2	82·1	30·3

Gasaufnahme (Versuch 20).

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	9·2	23·1	36·1	50·4	62·7	73·9	94·8	113·6	131·6	133·7
Druck Millimeter *Hg*	6·1	21·7	36·9	60·7	91·1	128·7	224·6	401·6	701·5	754·4

Die Quadratwurzelbeziehung gilt bei 800° auch nicht annähernd.

Die Isotherme bei 640°.

Für die Isotherme bei 640° kam eine ganz frische Metallprobe zur Verwendung; die Absorptionswerte sind deshalb besonders hoch. Vor dem eigentlichen Versuch wurde bei Atmosphärendruck die Absorption bei 500° (366 cm³) und bei 20° (407·4 cm³) gemessen. Sodann wurde bei 640° stufenweise Wasserstoff entzogen (Versuch 28).

Tabelle 5. 640°, angewandt 0·2608 g *Ti*. Versuch 28.

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	318·3	313·8	310·2	306·6	297·9	277·0	236·1	207·1
Druck Millimeter *Hg*	757·6	640·6	552·4	479·3	387·7	366·1	336·7	282·8

Versuch 29.

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	46·2	97·3	132·5	166·7	178·1	191·7	200·8
Druck Millimeter *Hg* .	5·4	15·6	43·5	141·1	219·9	386·6	565·4

Unterhalb 387 mm biegt die Kurve (Fig. 4) deutlich um. Über dem bei 1100° von Gas befreiten Metall wurde nun bei 640° allmählich der Wasserstoffdruck gesteigert (Versuch 29). Bis 565 mm zeigt die Kurve glatten Verlauf, bei höheren Drucken, auch bei Atmosphärendruck, vollzog sich die Gasaufnahme so langsam, dass Endeinstellungen nicht abgewartet wurden. Beim Abkühlen in Wasserstoff auf Zimmer-

temperatur verhielt sich das Metall ganz wie immer (Absorption 405·8 cm³). Wie Fig. 4 zeigt, hat die Kurve deutlich zwei Äste, der sie verbindende mittlere Teil ist durch Beobachtung nicht sicher festgelegt; Einstellungen, die von dem einen Kurventeil auf den anderen hinüberführen sollen, erscheinen oft gehemmt (mindestens bei Gasaufnahme).

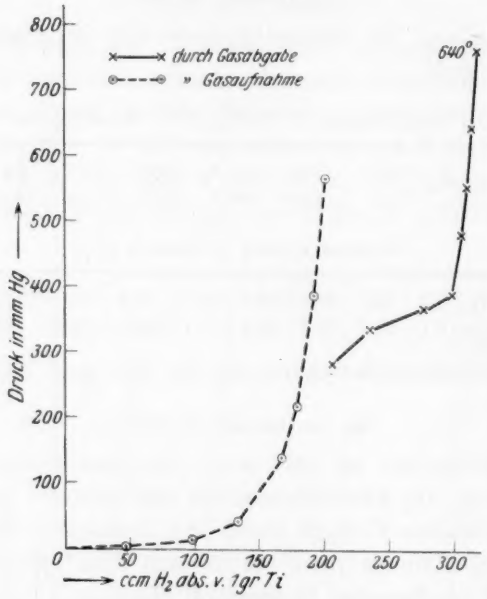


Fig. 4.

Die Isotherme bei 600°.

Zunächst wurde die Isotherme durch Gasentziehung aufgenommen, Reaktionsverzögerungen waren dabei nicht bemerkbar (Versuch 21).

Tabelle 6. 600°, angewandt 0·2745 g *Ti*. Versuch 21.

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	319·2	314·9	310·4	305·2	302·7	299·8
Druck Millimeter *Hg* .	750·3	611·2	474·9	375·0	330·5	289·8
cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	289·4	272·3	247·7	213·5	172·6	147·7
Druck Millimeter *Hg* .	195·0	176·2	171·6	166·9	92·2	34·0

Versuch 22.

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	16·5	35·7	56·1	80·2	106·2	142·2	160·4	180·5	313·7
Druck Millimeter *Hg*	2·1	3·3	3·1	5·4	11·4	36·4	70·8	159·0	750·9

Versuch 23.

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	186·2	303·7	311·0
Druck Millimeter *Hg*	236·4	532·5	756·2

Sodann wurde bei 1100° entgast und bei 600° Gas zugegeben (Versuch 22). Bis 159 mm fiel die Kurve mit der ersten Isotherme zusammen. Bei weiterer Wasserstoffzufuhr waren konstante Einstellungen zunächst nicht mehr zu erreichen, unter Atmosphärendruck aber wurde rasch der normale Wert erhalten. Nachdem das Metall nochmals entgast war, und dann sofort mit Wasserstoff von mittlerem Druck behandelt wurde (Versuch 23), stellte sich rasch ein Wert ein, der gerade in der Fortsetzung des unteren Kurventeils lag (*a* in Fig. 3). Bei weiterer Zugabe von Gas blieb die Gasaufnahme wieder stark verzögert, erst bei höheren Drucken (532 und 756 mm, *b* und *c* in Fig. 3) wurden rasch normale Einstellungen erhalten.

Die Isotherme bei 500°.

Bei 500° war die Einstellungsgeschwindigkeit zur Aufnahme einer Isotherme noch ausreichend. Zuerst wurde dem bei 500° unter Atmosphärendruck gesättigten Hydrid allmählich Wasserstoff entzogen. Unterhalb 7 mm wurde die Gasabgabe träge (Versuch 24).

Tabelle 7. 500°, angewandt 0·2745 g *Ti*. Versuch 24.

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	345·3	343·7	340·9	338·3	334·5
Druck Millimeter *Hg*.	755·2	644·1	523·8	425·4	321·3
cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	331·5	324·7	304·6	272·2	247·1
Druck Millimeter *Hg*.	257·8	163·0	46·2	11·4	7·0

Versuch 25.

cm³ H_2 abs. v. 1 g *Ti*	7·2	27·3	75·8	114·7	341·1
Druck Millimeter *Hg*.	0·0[1])	0·0[1])	2·7	3·1	751·1

Dem vorher bei 1100° entgasten Metall wurde nun Wasserstoff zugeführt (Versuch 25). Nach den ersten beiden Absorptionen war der Druck noch so niedrig, dass er mit der benutzten Anordnung nicht gemessen werden konnte. Bei etwa 7 mm verzögerte sich die Gasaufnahme stark, die Endeinstellung wurde deshalb nicht abgewartet,

[1]) $<$ 0·1 mm.

sondern das Metall in dem gerade im Apparat vorhandenen Wasserstoff abgekühlt. Auch die nach dem Wiedererwärmen auf 500° notierten Absorptionswerte sind keine Endeinstellungen. Dagegen verlief die Absorption bei Atmosphärendruck (751 mm) wieder normal.

Besprechung der Isothermen.

Am Titanwasserstoff treten alle Arten von Isothermen auf, die bis jetzt an halbmetallischen Hydriden beobachtet worden sind. Bei 1000° folgen die Kurven für m und p annähernd der Beziehung $m = K\sqrt{p}$; für 800° gilt sie nicht mehr, aber die Isotherme zeigt bis Atmosphärendruck keinerlei Unregelmässigkeit. Diese treten erst bei 640° und tieferen Temperaturen auf. Um was es sich handelt, zeigt am deutlichsten die 600°-Kurve, die bei Gasabgabe vollständig erhalten wurde. Hier sind deutlich zwei Äste zu erkennen, die durch einen (annähernd) horizontalen Teil verbunden sind. Beim Aufbau der Kurve durch Gasaufnahme wird der untere Teil leicht wiedergewonnen. Bei der Messung aber, die ein Umbiegen der Kurve bringen sollte, wird entweder ein Punkt in der Verlängerung des unteren Kurvenastes erhalten oder der Absorptionsvorgang ist so stark verzögert, dass sein Ende bei normaler Versuchsdauer nicht abzuwarten ist. Erst nachdem der Druck des mittleren Kurventeils — etwa 175 mm — weit überschritten ist, stellen sich bei Gasaufnahme die gleichen Werte ein wie vorher bei Gasabgabe.

Verzögerungen wie die hier beobachteten, treten vorzüglich da auf, wo nach den Gleichgewichtsbedingungen eine neue Phase sich bilden soll. So ist die einfachste Deutung für die geschilderten Vorgänge, dass bei etwa 175 mm zwei feste Lösungen von Wasserstoff in Titan miteinander im Gleichgewicht stehen, deren Konzentrationen durch die Endpunkte des horizontalen Kurventeils gegeben sind. Unterhalb 175 mm ist die Gasabgabe verzögert, die beobachteten Drucke fallen deshalb zu niedrig aus und die entsprechenden Absorptionswerte zu hoch. So erklärt sich vermutlich die schwache Neigung des mittleren Kurventeils, der nach der Phasenregel streng horizontal verlaufen müsste. Viel auffallender sind die Verzögerungen bei der Gasaufnahme: der Punkt a scheint ein Gleichgewichtswert zu sein, in Wirklichkeit entspricht er einer „übersättigten" festen Lösung, aus der sich die höherkonzentrierte Phase nicht abgeschieden hat. Bei Drucksteigerung zeigt sich dann die ungesättigte Natur des Systems durch (stark verzögerte) Wasserstoffaufnahme. Erst bei

Drucken, die weit in den oberen Teil der Isotherme führen, verläuft die Absorption normal (*b* und *c* in Fig. 3).

An Hand solcher Betrachtungen werden auch die übrigen Isothermen verständlich: bei 500° liegt der horizontale Mittelteil bei tiefen Drucken, vermutlich in der Nähe von 7 mm. Die hier auftretenden Verzögerungen bei Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff können geradezu als Beweis für das Vorhandensein zweier Phasen und als Ersatz für die unmittelbare Beobachtung des horizontalen Kurvenstücks dienen.

Die 640°-Isotherme[1]) zeigt deutlich den oberen und unteren Kurvenast. Erstere biegt bei Gasabgabe bei 400 mm deutlich ab, doch verläuft die Fortsetzung der Kurve nicht horizontal, sondern bleibt gegen die Abszissenachse geneigt, wie es bei gehemmter Gasabgabe zu erwarten ist. Noch viel deutlicher kommen die Verzögerungen bei Gasaufnahme zutage, hier ragt der untere Kurventeil vermutlich weit ins „übersättigte" Gebiet, und sogar bei Atmosphärendruck bleibt die Absorption noch stark verzögert. Der experimentell nicht beobachtete Horizontalteil dieser Isotherme liegt vermutlich nicht viel über 400 mm.

Isothermen und Isobaren.

Mit den Isothermen hängen selbstverständlich die Isobaren aufs engste zusammen[2]). In Fig. 5 sind die Werte für m (absorbierte Menge), p (Wasserstoffdruck) und t (Temperatur) in ein räumliches rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. Die perspektivische Darstellung ist schematisch gehalten: die Mittelteile der Isothermen sind, wie es die Phasenlehre fordert, der m-Achse parallel gezeichnet und erscheinen deshalb als senkrecht[3]) verlaufende Kurvenstücke mit konstantem Druck. Überlegung und Anschauung zeigen, dass ein solches Kurvenstück vom Druck p gleichzeitig Teil der Isobare für den Druck p ist. Der in der Isobare für Atmosphärendruck beobachtete Steilabfall in der Nähe von 660° (Fig. 1 und 2) verliefe demnach senkrecht. Zu der gleichen Temperatur muss die Isotherme gehören, deren mittleres Kurvenstück den konstanten Druck von 1 Atm. hat. Das kann sehr

[1]) Merkwürdig ist, dass bei Gasabgabe die 640°-Isotherme weniger vollständig beobachtet werden konnte als die 600°-Isotherme. [2]) Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Palladium-Wasserstoff (Z. physikal. Chem. 88, 123, 474. 1914). [3]) In Fig. 3 erscheinen die gleichen Kurventeile horizontal, weil dort die Achsen anders gewählt sind.

wohl zutreffen, da der mittlere Kurvenast der Isothermen bei 600° nahe 175 mm, bei 640° schon über 400 mm *Hg* liegt.

Aus der Figur erkennt man, dass der Steilabfall der Isobaren mit sinkenden Drucken zu tieferen Temperaturen rückt[1]). Für die Isothermen ergibt sich, dass mit steigender Temperatur der Steilabfall sich zu immer höheren Drucken verschiebt. Oberhalb 660° werden deshalb, falls man Atmosphärendruck nicht überschreitet, nur noch die unteren Äste der Isothermen beobachtet. Man erhält dann parabelähnliche Kurven, wie sie bei 800° und 1000° wirklich beobachtet wurden. Auf der rechten Hälfte der Fig. 5 sind vier solcher Isothermen zu sehen.

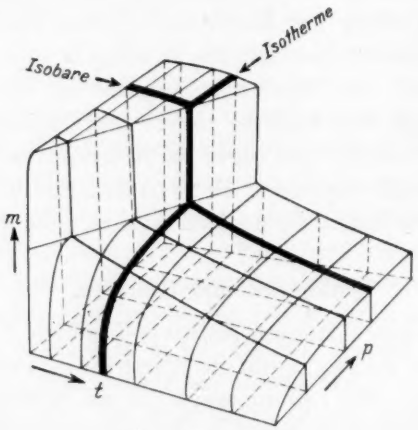


Fig. 5.

Über die Beziehungen des Titanhydrids zu den Hydriden des Zirkons und des Thoriums unterrichtet die Zusammenstellung der Isobaren in Fig. 6. Als Mass für die Absorption dienen die von einem Atom Metall aufgenommenen Atome Wasserstoff. Für 20° sind die höchsten in unseren Versuchsreihen bisher gemessenen Werte[2]) eingezeichnet[3]). Die Kurven zeigen ein regelmässiges Anwachsen der Wasserstoffabsorption von Element zu Element mit steigendem Atom-

[1]) Vgl. auch Fig. 1, in der die Isobare für 175 mm eingezeichnet ist. Die erforderlichen Werte ergaben sich aus den Schnittpunkten der Isothermen mit einer im Ordinatenabstand 175 mm *Hg* zur Abszissenachse gezogenen Parallelen (siehe Fig. 3). [2]) Die höchste an reinem Zirkon bisher gemessene Absorption entspricht dem Atomverhältnis 1:1·95, am Thorium wurde das Verhältnis 1:3·24 beobachtet. [3]) Vgl. Z. anorgan. Chem. **153**, 289. 1926.

gewicht. Die 20°-Absorption des Thoriums ist auffallend hoch. Die Überschneidung der Kurven für Thorium und Zirkonium bei den höchsten Versuchstemperaturen könnte durch Versuchsfehler verursacht sein.

Weniger übersichtlich gestaltet sich ein Vergleich der Isothermen der drei Hydride. Annähernde Gültigkeit der Quadratwurzelbeziehung zeigt auch das Zirkonhydrid bei 1100°. Nach dem Steilabfall der Isobaren des Zirkon- und Thoriumhydrids wäre zu er-

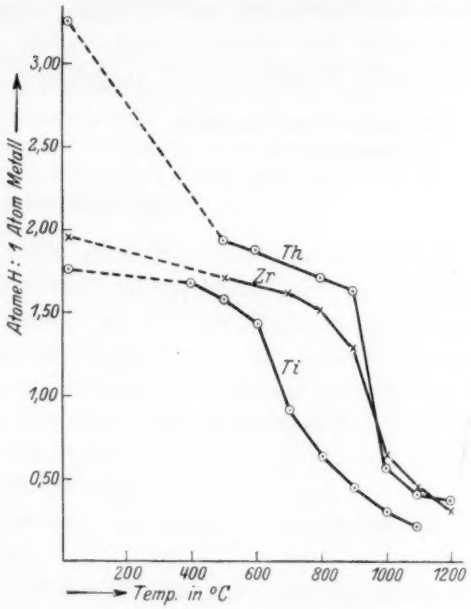


Fig. 6.

warten, dass ihre Isotherme unterhalb 900° ein der m-Achse paralleles Stück enthielten. Wegen der auffallend geringen Einstellungsgeschwindigkeiten bei tieferen Temperaturen ist für beide Metalle nur noch bei 800° die Isotherme aufgenommen worden. Die Beobachtungen schliessen das Vorhandensein des erwarteten Kurvenstücks nicht aus. Die starke Verzögerung der Einstellungen, besonders bei Gasaufnahme, spricht sogar dafür.

Die Dichten[1]) aller drei Hydride sind erheblich geringer als die der Ausgangsmetalle.

[1]) Z. anorgan. Chem. **172**, 1. 1928.

Zusammenfassung.

Wie früher bei dem in vielem ähnlichen System Palladium—Wasserstoff war es infolge günstiger Versuchsbedingungen beim Titan-wasserstoff möglich, Messungen innerhalb eines weiten Temperaturbereichs auszuführen. So wurden ausser der Isobare für Atmosphärendruck die Isothermen für 1000°, 800°, 640°, 600° und 500° gemessen. Sämtliche Ergebnisse fanden in einem räumlichen Diagramm schematische Darstellung. Auf die Beziehungen des Titanhydrids zu den verwandten Hydriden des Zirkoniums und Thoriums wurde hingewiesen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt.

Jena, Chemisches Institut der Universität.
14. Oktober 1929.

Zur Theorie der Ventilelektrode.

Zugleich Antwort auf die Arbeit von Herrn Güntherschulze: Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums.

Von

W. J. Müller und **K. Konopicky.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 29.)

Die Einwände Herrn GÜNTHERSCHULZES gegen die in unserer Arbeit „Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums" veröffentlichten Versuche werden als sachlich unbegründet zurückgewiesen. An Hand der Versuche von Herrn GÜNTHERSCHULZE wird gezeigt, dass die kataphoretische Theorie der Ventilelektrode qualitativ und in vielen Fällen auch quantitativ geeignet ist, die beobachteten Tatsachen zu beschreiben.

In einer Arbeit „Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums" hat Herr GÜNTHERSCHULZE die Ausführungen unserer gleichnamigen Arbeit einer nach Form und Inhalt ungewöhnlich scharfen Kritik unterzogen. Bei der Schärfe seiner Ausführungen erscheint es uns notwendig, sachlich auf seine Kritik einzugehen und zu untersuchen, inwieweit seine Feststellungen geeignet sind, das Vertrauen in die Richtigkeit unserer Experimente und der daraus gezogenen Schlussfolgerungen zu erschüttern.

Die Vorhaltungen von Herrn GÜNTHERSCHULZE bewegen sich in drei Richtungen:

1. Hätten wir die Theorie und zum Teil auch die Versuche des Verfassers unzutreffend wiedergegeben.

2. Gegen unsere Versuche wird der Einwand erhoben, dass bei ihnen der Reinigung der Aluminiumoberfläche vor den Versuchen, der Komplikation der Erscheinung durch die Löslichkeit des Aluminiums und dem grossen Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit nicht die genügende Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

3. Erscheine die von uns angegebene neue Theorie dem Verfasser unhaltbar.

Was die Vorwürfe einer unzutreffenden Wiedergabe der Theorie und zum Teil auch der Versuche des Verfassers anlangt, müssen wir betonen, dass die historische Einleitung unserer Arbeit schon aus dem Grunde sehr kurz gehalten ist (von den 34 Seiten der Abhandlung

2 Seiten), weil wir nicht nur auf zahlreiche Einzelabhandlungen verwiesen haben, sondern auch die ausgezeichnete Darstellung des Gegenstands in FOERSTER[1]) als allen Interessenten für die Arbeit bekannt vorausgesetzt haben. Bei der von Herrn GÜNTHERSCHULZE als „völlig verfehlt" bezeichneten Darstellung seiner Theorie, sind wir allerdings von seiner eigenen Vorstellung abgegangen und im grossen und ganzen der Darstellung FOERSTERS bezüglich der kathodischen Durchlässigkeit einer formierten Aluminiumelektrode gefolgt. FOERSTER schreibt in diesem Zusammenhang S. 445:

„Dabei zeigt sich, dass während die anodischen Sperrschichten, sofern der Elektrolyt nicht erheblich lösend auf sie wirkt, auch nach Stromunterbrechung lange haltbar sind und bei neuer anodischer Polarisierung alsbald wieder ihre Sperrwirkung betätigen, sie dies nur noch in sehr verringertem Masse tun, wenn man die von ihnen bedeckte Elektrode zur Kathode macht: der Spannungsverbrauch an ihr bleibt jetzt auf einen meist kleinen Bruchteil des bei anodischer Benutzung erforderlichen beschränkt.

Zur Erklärung kann wohl nur in untergeordnetem Masse die gegenüber Sauerstoff sehr viel grössere Leitfähigkeit des Wasserstoffs dienen, in weit höherem Grade vielmehr der Umstand, dass bei kathodischer Polarisierung negative Elektronen aus Metallen, bei anodischer aber aus Anionen auszutreten haben, und dass jener Vorgang allem Anschein nach sehr viel leichter vor sich geht."

Aus diesen Ausführungen geht hervor, dass auch FOERSTER das Bestehenbleiben einer aus Sauerstoff bestehenden Schicht bei kathodischer Polarisation nicht für wahrscheinlich hält. Dieser Meinung von FOERSTER glaubten wir uns auch besonders aus folgenden Gründen anschliessen zu können, welche wir in unserer Arbeit der Kürze halber allerdings nicht ausführlich auseinandergesetzt haben.

Stellt man sich nämlich den kathodischen Vorgang nach der Theorie von Herrn GÜNTHERSCHULZE vor, so wird der sehr beträchtliche Stromdurchgang dadurch bewirkt, dass vom Aluminiummetall oder der nach GÜNTHERSCHULZE vorhandenen abschliessenden Deckschicht negative Elektronen an die Sauerstoffschicht abgegeben werden und diese durchfliegen. An der Grenze der Sauerstoffschicht treten diese Elektronen in den Elektrolyten über, wo sie je nach der Natur

[1]) FOERSTER, Elektrochemie der wässerigen Lösungen, S. 438ff. 1923.

des Elektrolyten Leichtmetallionen oder Wasserstoffionen entladen. Nun würden beim Durchfliegen von Ionen durch den Sauerstoff zweifellos Ionisierungsvorgänge eintreten, wie auch Herr GÜNTHERSCHULZE selbst schreibt, andererseits tritt bei der Entladung von Metall- oder Wasserstoffionen das betreffende Metall oder der Wasserstoff in atomarer, also nach heutigen Vorstellungen hochaktiver Form auf. Es ist nun chemisch nicht einzusehen, dass zwei hoch aktivierte Stoffe, welche zudem mit grosser Wärmetönung miteinander reagieren können, unverändert nebeneinander bestehen sollen.

Abgesehen von diesen theoretischen Überlegungen, welche immerhin noch das Auftreten von Sauerstoff als schützende Schicht an der Aluminiumanode für möglich voraussetzen, erblicken wir den Hauptgrund gegen die Theorie der Sauerstoffschicht in dem von uns erbrachten Nachweis, dass das Verhalten der Aluminiumanode der von uns auch an anderen Metallen konstatierten Erscheinung der Bedeckungspassivität entspricht, welche dadurch charakterisiert ist, dass ein ein höheres Potential erforderlicher Vorgang, wie Sauerstoffentwicklung am Metall selbst, ausgeschlossen ist.

Von den zahlreichen Kapazitätsmessungen des Herrn GÜNTHERSCHULZE haben wir nur die Messungen nach der interessanten von GÜNTHERSCHULZE ausgearbeiteten Methode durch Bestimmen nach dem Trocknen erwähnt. Aus dem Zusammenhang in unserer Arbeit geht klar hervor, dass es uns darauf ankam, Widerstand und Kapazität gleichzeitig an der belasteten Elektrode im Formierungszustand zu messen. Diese gleichzeitigen Messungen während des Formierungszustands liegen in Arbeiten von Herrn GÜNTHERSCHULZE bisher nicht vor. Auch bei seinen Kapazitätsmessungen an fertig formierten Elektroden wurde niemals bei angelegter höherer Spannung, sondern bei Anwendung der Methode des rotierenden Unterbrechers gemessen, wobei die Werte für den Stromdurchgang durch Extrapolation auf die Zeit Null ausgewertet wurden. Die einzigen Versuche, bei welchen mit anliegender Spannung gemessen wurde, sind Versuche am Tantal[1]) bei niedrigem, anliegendem Potential und kommen für unseren Fall nicht ohne weiteres in Betracht, auch bei den Messungen von Kapazität unter anliegender Spannung[2]) wurde während der Messung eine kleinere Spannung angelegt.

---

[1]) GÜNTHERSCHULZE, Z. Physik **6**, 229, 237. 1921. [2]) Ann. Physik **23**, 547. 1907.

Wir kommen nun zu den Einwänden, welche Herr GÜNTHERSCHULZE gegen unsere Versuche erhoben hat. Sie lauten: „Da vermisst man zunächst die so dringend nötige Angabe über Reinigung der Aluminiumoberfläche, Gestalt der Aluminiumelektrode, ihre Kühlung, die Temperatur des Elektrolyten, seine Reinheit und den Schutz der Durchtrittsstelle des Aluminiums durch die Elektrolytenoberfläche."

Wir sind auf diese Einzelheiten nicht ausführlich eingegangen, weil die Behandlung derartiger Elektroden in der vorliegenden Literatur, welche ja zum grossen Teil von Herrn GÜNTHERSCHULZE selbst stammt, ausreichend und ausführlich beschrieben ist. Die für die Berechnung notwendigen Angaben der Oberflächengrösse, sowie der Elektrolytkonzentration, haben wir jederzeit gemacht. Den Temperatureinfluss auf die Erscheinungen an einer Aluminiumanode schildert Herr GÜNTHERSCHULZE[1]) folgendermassen: „Die Temperatur hat auf die Erscheinung, besonders in den Fällen, in denen die wirksame Schicht einen geringen Widerstand und einen geringen Spannungsverlust zeigt, einen nicht unbedeutenden Einfluss. In den Fällen, in welchen die wirksame Schicht einen grossen Widerstand und grossen Spannungsverlust zeigt, wie bei Ammonborat oder Ammoncarbonat, haben Temperaturänderungen einen viel geringeren Einfluss."

Unsere Versuche wurden daher, was allerdings nicht besonders betont wurde, sämtlich bei Zimmertemperatur durchgeführt. Eine genauere Konstanthaltung der Temperatur erwies sich nicht als notwendig, da die Versuche in den Fehlergrenzen derartiger Messungen überhaupt eine genügende Reproduzierbarkeit aufweisen. Genaue Temperaturangabe sowie Angaben über Kühlung waren daher nicht nötig.

Unsere Angaben, „bei den Versuchen in Natriumbicarbonat, komme öfters vor, dass während des Stromabfalls die Schicht durch unkontrollierbare Einflüsse zeitweise zerstört wurde", bezeichnet Herr GÜNTHERSCHULZE als „vielsagend", und meint damit offenbar, dass diese Bemerkung auch die Bedeutung der gelungenen Versuche in Natriumbicarbonat in ihrer Einschätzung als Beweismaterial herabsetzen müsste. Dass dies nicht der Fall ist, geht aus der unmittelbaren Fortsetzung dieses Satzes in unserer Arbeit, S. 357, welche Herr GÜNTHERSCHULZE nicht mehr zitiert, hervor. Dort steht: „deshalb wurde im weiteren mit einem Elektrolyten gearbeitet, der

[1]) GÜNTHERSCHULZE, Ann. Physik **21**, 934. 1906.

nach Angaben der Literatur die Erreichung einer sehr hohen Funkenspannung an der Aluminiumanode gestattet." Wir haben uns also nicht, wie man aus den Ausführungen des Herrn GÜNTHERSCHULZE schliessen könnte, mit den Versuchen in Natriumbicarbonat begnügt, sondern haben weiterhin eine Reihe von Versuchen mit Elektrolyten mitgeteilt, bei welchen die unkontrollierbaren Einflüsse nach der Erfahrung früherer Forscher nicht zu erwarten waren und auch in der Tat nicht eintraten, welche aber ein vollständig analoges Bild wie die geglückten Versuche in Natriumbicarbonat ergeben.

Gegen die Versuche des Abschn. 1 über das Zeitgesetz des Stromabfalls an der Aluminiumanode und Abschn. 2, die Natur der in einer Aluminiumanode entwickelten Gase, erhebt Herr GÜNTHERSCHULZE den Einwand der temperaturabhängigen, undefinierbaren Vermischung der Löslichkeit und Ventilwirkungserscheinungen. Als typisch dafür gibt er Tabelle 3 auf S. 353 an und betont, „der einzige Elektrolyt, in welchem die Löslichkeit nicht stört, hat die Wasserstoffentwicklung Null. Bei den übrigen Elektrolyten hätten die Autoren beliebige andere Zahlenwerte erhalten können, wenn sie die in der Tabelle nicht angegebene Temperatur des Elektrolyten und der Aluminiumanode anders gewählt hätten."

Dies letztere ist ohne weiteres zu unterschreiben. Das Neue in dieser Tabelle ist die Tatsache, dass sich an einer arbeitenden Aluminiumanode neben dem Sauerstoff Wasserstoff in nicht unbeträchtlicher Menge entwickelt. Gerade diese Tatsache wirft unseres Erachtens ein scharfes Licht auf die Vorgänge an einer Aluminiumanode. In allen Fällen, wo Wasserstoff an der Anode auftritt, sind nur zwei Erklärungsmöglichkeiten vorhanden. Entweder geht das Metall mit niedriger Wertigkeit in Lösung und das niederwertige Ion reagiert mit dem Wasser des Elektrolyten unter Entwicklung von Wasserstoff, wie dies z. B. von KUESSNER[1]) für das Mangan vermutet wurde, oder aber, was wir in diesem Falle für wahrscheinlich halten, reagiert das hochaktive Metall der Elektroden mit dem Elektrolyten direkt unter Entbindung von Wasserstoff. Diese Versuche beweisen also, dass die elektrolytische Wirkung am Aluminiummetall selbst stattfindet, und dass neben dem anodischen Inlösunggehen des Aluminiums sogar noch eine chemische Wirkung des Elektrolyten auf das Aluminiummetall vor-

[1]) KUESSNER, Z. Elektrochem. **16**, 754. 1910.

handen ist. Schon diese Versuche beweisen also, dass ein Auftreten von Sauerstoff als Produkt der Elektrolyse am Aluminium selbst, wie es schon nach den quantitativen Ergebnissen der Untersuchung der Strom-Zeitkurven sehr unwahrscheinlich war, tatsächlich ausgeschlossen ist.

Ein kurzer Blick auf die Zahlen zeigt, dass die Wasserstoffentwicklung um so kleiner ist, je besser der Elektrolyt sperrt. Die Reihenfolge der abnehmenden Wasserstoffentwicklung in Natriumphosphat und Ammonborat stimmt vollständig mit der von Herrn GÜNTHERSCHULZE S. 64 angegebenen Reihenfolge in Elektrolyten abnehmender Aluminiumlöslichkeit überein. Wir sind daher der Ansicht, dass die Versuche unter 1 und 2 die Aluminiumlöslichkeit, welche bei Herrn GÜNTHERSCHULZE nur qualitativ definiert ist, quantitativ definieren, und dass die mitgeteilten Tatsachen vollständig ausreichen, um das Löslichkeitsverhalten von Aluminiumanoden auch für verschiedene Temperaturen vorauszusagen, wenn man die von GÜNTHERSCHULZE mitgeteilte Tatsache berücksichtigt, dass steigende Temperaturen immer steigende Aluminiumlöslichkeit zur Folge hat.

An den quantitativen Ergebnissen in Abschn. 1 und 2 geht Herr GÜNTHERSCHULZE mit Stillschweigen vorüber. Uns erscheint der Nachweis, dass das Inlösunggehen einer Aluminiumelektrode trotz des hohen Widerstands der Deckschicht nach dem Tiefenbedeckungsgesetz $\left(\frac{1}{i^2}\text{-Gesetz}\right)$ vor sich geht, als eine wichtige Tatsache, weil dadurch prinzipiell die Gleichheit der Erscheinungen mit den an anderen Metallen festgestellten Erscheinungen der Bedeckungspassivität klargelegt ist und somit die Erscheinungen am Aluminium keinen Ausnahmefall mehr darstellen. Auch dass die Befunde mit jenen von MESERVE[1]) übereinstimmen, wird von Herrn GÜNTHERSCHULZE nicht erwähnt.

[1]) Auch die Versuche von MESERVE werden von Herrn GÜNTHERSCHULZE ablehnend beurteilt. Er schreibt: „Diese Arbeit bringt durchaus keinen Fortschritt, sondern ist die typische Arbeit eines Forschers, der nach einer einzelnen Untersuchung auf dem Gebiete der elektrischen Ventilwirkung sogleich eine neue Theorie bringt. Das gleiche gilt von den Versuchen von FITCH. Dazu ist aber gerade das Problem der elektrischen Ventilwirkung viel zu kompliziert." Es ist unseres Erachtens für die Berechtigung eines Forschers, sich mit einem Problem zu beschäftigen, ganz gleichgültig, ob das Problem kompliziert ist oder nicht. MESERVE hat die in früheren Arbeiten vorhandene Beobachtung, dass bei längerem Arbeiten einer Ventilelektrode der Widerstand steigt, quantitativ verfolgt und dabei ge-

Wir müssen daher die gegen unsere Versuche in Abschn. 1 und 2 erhobenen Einwände zurückweisen, da von Herrn GÜNTHERSCHULZE auch nicht der leiseste Versuch gemacht wurde, die quantitativen Resultate in diesen Abschnitten irgendwie zu bestreiten.

Unser Verfahren der direkten Bestimmung von Widerstand und Kapazität einer eingeschalteten Aluminiumanode mit Hilfe der Glimmlampe (Absatz 3 unserer Arbeit) bezeichnet Herr GÜNTHERSCHULZE als für diesen Zweck denkbar ungeeignet und auch unsere darauf bezüglichen theoretischen Überlegungen als falsch. Er begründet dies mit den Worten: „Ein Kondensator, der bei Belastung mit elektrischen Schwingungen Energieverluste hat, lässt sich formal mathematisch genau so gut als reiner Kondensator mit parallel geschaltetem, wie mit vorgeschaltetem Widerstand darstellen, und es gibt infolgedessen kein Mittel festzustellen, welche von beiden Darstellungen ‚die Richtige' ist."

Diese Begründung ist physikalisch irrtümlich. Ein Blick auf die Beschreibung unserer Versuche zeigt, dass bei diesen die Glimmlampenanordnung nicht mit elektrischen Schwingungen, sondern mit Gleichstrom belastet war. Das zitierte Buch von SCHALLREUTER oder ein Prospekt der Osram-Gesellschaft (S. 15) über die Verwendungsmöglichkeiten der Glimmlampe, hätten Herrn GÜNTHERSCHULZE von der Abwegigkeit seiner Vorstellungen überzeugen können.

Zu den Kapiteln 4 (Untersuchungen von Kapazität und Widerstand einer vorformierten Aluminiumanode im stromlosen Zustand mit Hilfe der Elektronenröhre), 5 (Verhalten der formierten Aluminiumanode bei anodischer und kathodischer Polarisation), 6 (Anodisches Verhalten der kathodisch polarisierten, vorformierten Elektrode), von welchen Kapitel 4 die Resultate der Glimmlampenuntersuchungen nach einer prinzipiell verschiedenen Methode bestätigt und Kapitel 5 und 6, die die quantitative Entwicklung unserer Theorie behandeln, hat Herr GÜNTHERSCHULZE keine Stellung genommen. Dagegen kritisiert er unseren Versuch, die sogenannte Funkenspannung der Ventilelektrode mit dem Phänomen des SIMON-Unterbrechers erklären zu wollen.

---

funden, dass die Zunahme des Widerstands der durchgegangenen Strommenge proportional ist oder was dasselbe ist, dass die Formierungszeit verkehrt proportional dem Quadrat der Stromstärke ist. An dieser Tatsache kann man, wenn man sich sachlich mit der Theorie der Ventilelektrode beschäftigt, nicht vorübergehen, besonders deshalb nicht, weil diese Gesetzmässigkeit durch unsere Arbeiten für die Bedeckungsvorgänge an Metallanoden allgemein gültig nachgewiesen wurde.

Hier wendet Herr GÜNTHERSCHULZE erstens ein, dass es zwei Arten von Funkenspannungen gibt. Wir haben über die Funkenspannung selbst keine Versuche angestellt. Wir haben vielmehr aus unseren Messungen über den Verlauf des OHMschen Widerstands mit der Spannung unter Zugrundelegung der Hypothese, dass bei der Funkenspannung der SIMON-Effekt eintritt, die Beziehung abgeleitet, dass $E^3 \varkappa = \text{const}$ die Funkenspannung in der dritten Potenz multipliziert mit der Leitfähigkeit des Elektrolyten eine Konstante sein muss, und haben diese Beziehung an Messungen von Herrn GÜNTHERSCHULZE, welche auch bei FOERSTER zitiert sind, bestätigt gefunden. Wir müssen berichtigen, dass sich diese Zahlen nicht auf Aluminium, sondern auf Tantal beziehen. Für Aluminium in einem Elektrolyten stark wechselnder Leitfähigkeit, hat Herr GÜNTHERSCHULZE Messungen der Funkenspannung[1]) veröffentlicht und durch eine theoretisch nicht begründete Interpolationsformel darstellen können. In nachstehender Tabelle sind diese Messungen einer Berechnung nach unserer Theorie, und zwar gesondert nach Stromstärke, unterzogen. Die Werte der Konstanten schwanken ohne systematischen Gang um etwa $\pm$ 10%.

Tabelle 1.

i	Kation	$\varkappa \cdot 10^5$	V korr.	$\frac{V \text{ korr.} + 330}{\log v}$	$E^3 \varkappa \cdot 10^{-4}$
0·050	*Na*	1186	475	974	129
	Na	149	559	514	264
	Na	54·7	707	480	198
	Na	25·8	910	498	196
	H	6·26	1605	516	256
	H	4·60	1700	523	226
0·100	*Na*	16·7	1027	507	334
	Na, *H*	7·05	1496	516	239
	H	3·83	1891	540	259

Selbstverständlich sind solche Messungen nur dann untereinander vergleichbar, wenn sie unter gleichen Umständen vorgenommen sind und wenn dieselben Phänomen zur Charakterisierung der Funkenspannung benutzt werden. Es ist klar und leicht verständlich, dass alle Einflüsse, welche die Ausbildung der Sperrschicht begünstigen, die Funkenspannung heraufsetzen werden, was die experimentellen Bemerkungen Herrn GÜNTHERSCHULZES auf S. 68 ohne weiteres verständlich macht.

[1]) Z. Physik **9**, 197. 1922.

Gegen unsere Vorschläge der kataphoretischen Erklärung der Sperrwirkung der Aluminiumanode, welche von uns, wie gesagt, durch zahlreiche quantitativ ausgewertete Versuche belegt wurden, bemerkt Herr GÜNTHERSCHULZE: „eine einzige saubere Wechselstrom-Oszillographenkurve hätte uns über die Unhaltbarkeit dieser Theorie belehren können", und verweist hierbei auf seine Eingangsbemerkung: „alle Theorien, die darauf beruhen, dass durch die Stromwirkung und Änderung der Ionenverteilung in der einen Richtung ein Zustand der Durchlässigkeit dargestellt, und in der anderen Richtung ein Zustand der Undurchlässigkeit dargestellt wird, sind grundsätzlich verfehlt, weil Oszillographenaufnahmen zeigen, dass eine Ventilelektrode in der Richtung der Durchlässigkeit nach Erreichen der Zündspannung sofort voll durchlässig ist, und zwar nicht nur bei 50 Perioden, sondern bei beliebig hohen Frequenzen."

Betrachtet man die Oszillographenaufnahme, wie sie z. B. von Herrn GÜNTHERSCHULZE und LINDEMANN[1]) publiziert wurde, so sieht man, dass die Durchlässigkeit in Anodenrichtung zwar gering ist, dass man aber die Elektrode nicht als völlig undurchlässig bezeichnen kann. Dies stimmt völlig mit den Beobachtungen von Herrn ZENNECK[2]) überein. Herr ZENNECK schreibt in seiner Arbeit folgendes: „Unter den Ursachen für die angegebenen Erscheinungen spielt eine wesentliche Rolle die Tatsache, dass, wie ein einfacher Versuch zeigt, jeder Strom in der Durchlassrichtung eine Entformierung (Verminderung des Widerstands an der Aluminiumanode) wie ein Strom in Drosselrichtung eine Formierung (Vermehrung des Widerstands) bewirkt", und an anderer Stelle: „Ein einfacher Versuch zeigt, dass die Verminderung des Widerstands, die durch eine gewisse elektrische Menge hervorgerufen wird, wenn sie in der Durchlassrichtung durch die Zelle geht, viel kleiner ist, als die Vermehrung des Widerstands, welche dieselbe elektrische Menge in Drosselrichtung passiert."

Wir haben für das Verhältnis der Endstromstärke in kathodischer Richtung zu der in anodischer Richtung für den unseren Beobachtungen zugrunde liegenden langsamen Vorgang bei 4 Volt angelegter Spannung in einer mit 100 Volt vorformierten Aluminiumanode etwa das Verhältnis 10:1 gefunden. Aus den Vorhalten des Herrn GÜNTHERSCHULZE ergibt sich offenbar, dass er die Geschwindigkeit, mit welcher kataphoretische Vorgänge bei Spannungsänderungen sich einstellen,

[1]) GÜNTHERSCHULZE und LINDEMANN, Th. Z. **15**, 256. 1914. [2]) ZENNECK, Physikal. Ztschr. **14**, 535. 1913.

für zu klein hält, als dass man durch sie das schnelle Folgen der Ventilelektrode bei Wechselstrom erklären könnte. Hier ist die Angabe des DRP. 307153 von J. NIENHOLD, Berlin 1916, zu beachten. In diesem Patent werden die kataphoretischen Verschiebungen, welche in einer kolloiden Lösung bei Anlegen wechselnder Spannung auftreten, als Verstärkervorrichtung benutzt. Der Patentanspruch lautet: „Verstärkungsvorrichtung für schwache Wechselströme, dd. gek. d., die Träger der Verstärkungswirkung der dispersen Teilchen (disperse Phase) eines Kolloids innerhalb einer mit Elektroden ausgerüsteten Zelle sind, deren Entladungsstärke durch die zu verstärkenden Ströme nach an sich bekannter Art elektrostatisch beeinflusst wird."

Im Text dieser Patentschrift wird das Auftreten dieser Verstärkung folgendermassen erklärt: „Bei vorliegender Erfindung werden dagegen elektrische Vorgänge benutzt, die in einer kolloiden Flüssigkeit beim Aufdrücken einer Spannung stattfinden und als deren Träger die dispersen Teilchen (disperse Phase) einer kolloiden Flüssigkeit anzusprechen sind. Versuche haben ergeben, dass die bei diesem Vorgang stattfindenden elektrischen Verschiebungen den hohen frequenten Schwingungen der menschlichen Sprache zu folgen vermögen, die in Form elektrischer oder elektromagnetischer Energie dem dispersen System zugeführt werden, und zwar sind schon sehr schwache Spannungserhöhungen bei geeigneter Schaltung der Zelle im primären und sekundären Empfangskreis imstande, eine ausreichend starke Lautwirkung im Empfangsapparat hervorzurufen."

Hiernach ist es durchaus wahrscheinlich und plausibel, dass auch die kataphoretischen Verschiebungen des Elektrolyten, welche ja nur einer ausserordentlich kleinen materiellen Bewegung entsprechen (Volumen der Poren etwa $10^{-5}\,\mathrm{cm^2} \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm} = 10^{-10}\,\mathrm{g}$), mit einer auch für hohe Frequenzen entsprechenden Geschwindigkeit vor sich gehen. Zusammenfassend lässt sich betreffend der Einwände von Herrn GÜNTHERSCHULZE feststellen, dass sie teilweise die Sache überhaupt nicht treffen, und da, wo sie die Sache zu treffen scheinen, auf falschen Voraussetzungen über unsere Versuche beruhen.

Vergleich früherer Messungen an Ventilelektroden mit unserer Theorie.

In unserer angezogenen Arbeit haben wir im Interesse der Kürze mit wenigen Ausnahmen darauf verzichtet, das in der Literatur vorliegende Material im Sinne unserer Theorie zu bearbeiten. Wir be-

nützen diese Gelegenheit zu zeigen, dass sich die in der Literatur vorliegenden Messungen an Ventilelektroden qualitativ und zum grössten Teil auch quantitativ aus unserer Theorie erklären lassen. An die Spitze stellen wir die experimentellen Befunde von Herrn ZENNECK[1]), welcher seine Erfahrungen und Anschauungen über Ventilelektroden in folgender Weise zusammenfasst:

„$I_g : I_{eff}$ wird mit der Zeit stationär. Streng genommen ist auch das sogenannte stationäre Stadium nicht völlig konstant. Auch in diesem Stadium ändert sich das Verhältnis von $I_g : I_{eff}$ noch etwas, auch bei konstanter Temperatur der Flüssigkeit. Aber die Änderung, die wohl auf eine Umbildung der Aluminiumoberfläche zurückzuführen ist, erfolgt im Gegensatz zum Formierungsstadium ausserordentlich langsam. Bezüglich der Geschwindigkeit, mit der sich das Verhältnis ändert, entsprechen Sekunden des Formierungsstadiums ganz ungefähr Stunden im stationären Stadium."

Diese Beobachtungen entsprechen vollständig dem, was nach der kataphoretischen Theorie zu erwarten ist. Der Beginn des Formierungsstadiums entspricht dem schnell abfallenden Teil der Strom-Zeitkurve; die langsame von ZENNECK konstatierte Änderung der formierten Elektrode entspricht schon nach dem angegebenen Zeitverhältnis qualitativ vollständig den Feststellungen von MESERVE und uns bezüglich der Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes.

Die ausführlichen Messungen über die Formierung von Ventilelektroden, welche in den zahlreichen Arbeiten von Herrn GÜNTHERSCHULZE vorhanden sind, lassen sich in einfacher Weise aus den von uns ermittelten Gesetzmässigkeiten für die Strom-Zeitkurve bei kontanter Spannung erklären. Das Messverfahren von Herrn GÜNTHERSCHULZE war prinzipiell folgendes: Er legt in den Kreis — hohe Spannung, Ventilzelle, einen grossen Widerstand und hält zur Aufnahme seiner Kurve den sich nach kurzer Zeit einstellenden Formierungsstrom während der ganzen Formierung konstant. Er misst also bei konstanter Stromstärke, Zeit und Spannung der Ventilzelle. Dabei erhält er Spannungs-Zeitkurven, welche um so steiler verlaufen, je grösser die konstant gehaltene Stromstärke ist, wie sie z. B. in Fig. 1, welche

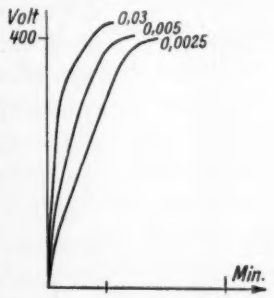


Fig. 1.

[1]) ZENNECK, loc. cit.

der Arbeit von Herrn GÜNTHERSCHULZE[1]) entnommen ist, dargestellt sind. Wird die Formierungsstromstärke sehr klein gewählt, so wird nach dortigen Ausführungen die Maximalspannung erst nach sehr langen Zeiten oder nicht mehr erreicht, vielmehr ist die Spannung der Zelle dem angelegten Potential proportional. Diese Gesetzmässigkeiten ergeben sich ohne weiteres, wenn man, wie dies in Fig. 2 geschieht, die nach unseren Versuchen zu erwartenden Strom-Zeitkurven in einem entsprechenden, nach unten gestellten Koordinatensystem aufträgt. Man erhält als Strom-Zeitkurve nach unserer Arbeit hyperbelartige Kurven, welche anfangs sehr schnell absinken und zum Schluss zu einem individuellen Endwert asymptotisch zustreben, der um so höher liegt, je höher die verwendete Spannung ist. Eine solche Kurvenschar ist schematisch auf dem unteren Teil der Figur aufgetragen. Die von Herrn GÜNTHERSCHULZE erhaltenen Zeitwerte entsprechen in erster Annäherung dem Schnittpunkt einer bei der angewendeten konstanten Stromstärke zur t-Achse gelegten Parallele mit den entsprechenden Zeitpunkten der i—t-Kurven. Projiziert man diese Punkte nach oben in ein entsprechendes e—t-Diagramm, so erhält man offenbar diejenigen Punkte, welche den e—t-Kurven von Herrn GÜNTHERSCHULZE entsprechen. Man sieht ohne weiteres, dass diese Punkte um so näher zusammenrücken, je höher die Formierungsstromstärke gewählt ist, und dass sie, wie die schematische Darstellung zeigt, um so weiter auseinanderrücken, je

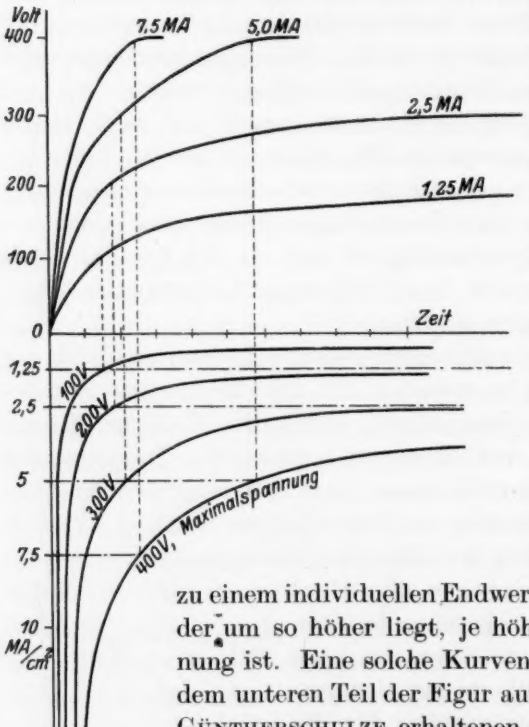


Fig. 2.

[1]) GÜNTHERSCHULZE, Ann. Physik **21**, 934. 1906.

kleiner die Formierungsstromstärke gewählt ist. Bei sehr kleinen Formierungsstromstärken kommt die Parallele unter Umständen unter die Kurve für E zu liegen. In diesem Falle wird, da man schon im Bereich der ausserordentlichen langsamen Änderung von E mit t sich bewegt, das Potential einfach ungefähr der angelegten Stromstärke proportional, genau so, wie dies Herr GÜNTHERSCHULZE ausspricht. Nach diesen Ausführungen entspricht die Formierungskurve Herrn GÜNTHERSCHULZES vollständig den grundlegenden Anschauungen unserer Theorie.

Kapazität und Widerstand der formierten Ventilelektrode.

In unserer Arbeit haben wir gezeigt, dass bei abwechselnd kathodischer und anodischer Beladung die Elektrode sich quasi reversibel verhält, d. h., dass die feste Aluminiumoxydschicht, welche nach unserer Theorie als Träger der Kapazität wirkt, bei wechselnder Beladung und auch beim Ausschalten im wesentlichen konstant bleibt. Es ist danach zu erwarten, dass auch bei Ventilelektroden die Kapazität beim Abschalten praktisch einige Zeit in gleicher Grösse erhalten bleibt. Dagegen ist der Widerstand hauptsächlich bewirkt durch den Elektrolyten in den Poren, welcher bei anodischer Beladung weitgehend kataphoretisch entfernt wird. Es ist danach zu erwarten, dass beim Abschalten der anodischen Beladung die Kapazität erhalten bleibt, während der Widerstand eine starke Verminderung erfährt. Derartige Messungen sind von Herrn GÜNTHERSCHULZE in verschiedenen Elektrolyten meist nicht direkt angestellt worden, sondern es ist so verfahren, dass die Formierungszeit bis zur Höchstspannung nach verschieden langem Ruhen bestimmt wurde. Betrachtet man diese Ergebnisse im Lichte unserer Fig. 2, so sieht man ohne weiteres, dass die Länge der notwendigen Formierungszeit bei bestimmter Stromstärke in diesem Falle lediglich bestimmt ist durch die Zeit, welche notwendig ist, den in den Poren vorhandenen Elektrolyten aus diesen zu entfernen. Da Anwesenheit von Elektrolyt in den Poren aber Widerstandsverminderung bedeutet, so entspricht der Verlängerung der Formierungszeit eine Verminderung des Widerstands. In genau analoger Weise, wie wir dies, allerdings für den Anstieg des Stroms in kathodischer Richtung, S. 367 festgestellt haben. Hier ist die Anfangsstromstärke um so grösser, je länger man gewartet hat. Der weitere Verlauf der kathodischen Kurve konnte rein kataphoretisch quantitativ erklärt werden. Diese Erscheinung ist also mit unseren Befunden und unserer Theorie vollständig im Einklang.

In der Zwischenzeit ist eine Arbeit von E. M. DUNHAM[1]) erschienen, deren Inhalt nach dem Referat im Chemischen Zentralblatt folgender ist: „In einer elektrolytischen Zelle mit 2 Aluminiumelektroden in $NaHCO_3$-Lösung wird die Kapazität des festen Überzuges gemessen, der sich an der Aluminiumanode bildet. Die Ergebnisse bestätigen die Angaben von MESERVE. Die Kapazität des festen Überzuges ist umgekehrt proportional der durch die Zelle gegangenen Elektrizitätsmenge, der Widerstand des festen Anodenüberzuges ist der Elektrizitätsmenge direkt proportional."

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen auf das Beste unsere mit Hilfe der Glimmlampenmethode erhaltenen Resultate, dass das Produkt aus Widerstand und Kapazität bei Stromdurchgang konstant bleibt.

Über den Stromdurchgang durch eine formierte Aluminiumanode.

Beim Stromdurchgang durch eine Aluminiumanode haben wir festgestellt, dass in anodischer Richtung bis 100 Volt das OHMsche Gesetz ohne weiteres gilt. Oberhalb 100 Volt war der sich einstellende Widerstand, welcher allerdings etwas schwankte, umgekehrt proportional der angelegten Spannung E, so dass bei diesen Spannungen das OHMsche Gesetz die Form $E^2 = i \cdot k$ annahm. Die Stromstärke entsprechend diesem Gesetz steigt nicht bis ins Unendliche weiter, wie dies schon aus der theoretischen Ableitung hervorgeht. Dazu musste angenommen werden, dass oberhalb der Durchschlagsspannung 100 Volt häufig Durchschläge durch die Wände der Poren stattfinden, welche porenerweiternd wirken. Die ganze Energie dieser Entladung wird in diesen Poren in Wärme umgesetzt. Tritt in irgendeiner Pore der SIMON-Effekt ein, so wird hier natürlich ein kleiner Funkenüberschlag erfolgen. Der Beginn dieser Funkenüberschläge entspricht der von Herrn GÜNTHERSCHULZE festgestellten unteren Funkenspannung. Die Zahl der Überschläge wird mit steigender Spannung immer grösser und man erreicht zuletzt den Grenzzustand, in welchem die ganze Fläche mit Funken bedeckt erscheint. Dieser Zustand entspricht der Maximalspannung. Es kann also das E^2-Gesetz nicht genau bis zur Maximalspannung gelten, sondern es tritt bei Erreichung der Maximalspannung ein Konstantwerden der Spannung auf.

[1]) E. M. DUNHAM, Phys. Rev. (2) **33**, 819. 1929.

Betrachtet man die von Herrn GÜNTHERSCHULZE aufgenommenen Kurven, so sieht man ganz deutlich, dass sie sich aus diesen drei Teilen zusammensetzen, bis etwas über 100 Volt linear ansteigen, sodann den gekrümmten Teil der Kurve entsprechend beim Absinken des Widerstands in steigender Spannung und zum Schluss den konstanten Teil der Maximalspannung. Die nach dieser Theorie aus der Maximalspannung sich ergebende Beziehung $E^3\varkappa$-Konstanz ist schon weiter oben sowohl für Tantal wie für Aluminium ausgewertet worden und stellt wohl eine unerwartete Bestätigung unserer Theorie dar.

Kathodische Durchlässigkeit.

Als festgestellt für die kathodische Durchlässigkeit kann gelten, dass dieselbe sich mit dem Stromdurchgang ausbildet. Herr GÜNTHERSCHULZE schreibt[1]): „Die Grundtatsache, von der jede Erklärung des Verhaltens der Zelle in unwirksamer Richtung ausgehen muss, ist also die, dass die wirksame Schicht in unwirksamer Richtung zunächst gerade so vorhanden ist, wie in wirksamer Richtung . . .“ An anderer Stelle: „Bei den Elektrolyten, welche hohe Maximalspannung haben, ist auch beim Umkehren des Stroms im ersten Moment eine höhere Spannung vorhanden, welche dann im Laufe von Sekunden auf einen geringen konstanten Wert absinkt.“

Diese Feststellungen sind völlig im Einklang mit den Erfahrungen, die wir bei kathodischer Beladung formierter Aluminiumelektroden mit niedrig angelegter Spannung gemacht haben und welche einer quantitativen Berechnung auf Grund der kataphoretischen Theorie zugänglich waren.

Wir hoffen im vorstehenden gezeigt zu haben, dass sich die Messungen von Herrn GÜNTHERSCHULZE und anderen Autoren, in den nicht geringen Fehlergrenzen derartiger Messungen quantitativ und qualitativ durch unsere kataphoretische Theorie der Ventilelektrode darstellen lassen, und dass auf Grund dieser Theorie Zusammenhänge quantitativ erklärt werden konnten, für deren Erklärung die Gashauttheorie von GÜNTHERSCHULZE keinen Anhalt gegeben hat. Hieraus ergibt sich von selbst ein Urteil darüber, ob unsere Versuche und Theorie einen Fortschritt auf diesem Gebiet bedeuten oder nicht.

[1]) GÜNTHERSCHULZE, Ann. Physik **21**, 948. 1906.

Wien, Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der Technischen Hochschule.
25. September 1929.

Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums.

Von

A. Güntherschulze, W. J. Müller und K. Konopicky.

(Eingegangen am 19. 10. 29.)

Die in den Arbeiten[1]) enthaltenen Diskussionen wurden einer gemeinsamen Besprechung unterzogen, in welcher Herr GÜNTHERSCHULZE auf Grund eingehender Mitteilungen der Genannten die gegen die Versuche der Herren MÜLLER und KONOPICKY erhobenen Einwände fallen liess. Bezüglich des theoretischen Standpunkts wurde eine Einigung nicht erzielt, dagegen wollen die Genannten weitere Versuche zur Klärung im Einverständnis vornehmen.

[1]) W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums (Z. physikal. Chem. (A) **141**, 343. 1929). A. GÜNTHERSCHULZE, Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums (Z. physikal. Chem. (A) **143**, 62. 1929). W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Zur Theorie der Ventilelektrode (Z. physikal. Chem. (A) **145**, 241. 1929).

Über Reibungskonstante und Wandschicht. II.[1])

Von

J. Traube und Siar-Hong Whang.

(In Erwiderung an die Herren Tausz und v. Körösy[2]) und S. Erck[3]).)

(Eingegangen am 28. 10. 29.)

In Erwiderung auf die Einwände der Herren Tausz und v. Körösy sowie Erk geben die Verfasser zu, dass sie die Oberflächenspannung bei ihren Ausflussversuchen in ungenügender Weise berücksichtigt haben, aber sie halten die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Polarität und Ausflussgeschwindigkeit aufrecht. Ein Gleitungskoeffizient im Sinne von Helmholtz grösser als Null konnte nicht nachgewiesen werden. Die Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen oberflächenaktiver Stoffe gehen im allgemeinen den Grenzflächenspannungen flüssig | flüssig parallel. Die Verfasser weisen hin auf den Wert ihrer Versuche in Hinsicht auf das Permeabilitätsproblem.

In der genannten Mitteilung über Reibungskonstante und Wandschicht[4]) wurde in einem Kapillarrohr, welches schwach gegen die Horizontalebene geneigt, mit zwei Marken versehen und an einem Ende knieförmig umgebogen war, einmal die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser bestimmt, indem man dasselbe von Marke zu Marke fliessen liess, und ein zweites Mal erzeugte man mit Hilfe einer ätherischen Lösung von Ölsäure eine dünne Wandschicht aus Ölsäure und liess alsdann das Wasser ausfliessen, indem man dasselbe an der Ölsäurewandschicht hinabgleiten liess. Die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers war in letzterem Falle bis viermal so gross wie im ersteren Falle, und wie die Ölsäure wirkten andere polare Stoffe, wie Stearinsäure, Mastix, Kollodium, Phenol, Octylalkohol usw., während apolare Stoffe, wie Hexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff usw., keinen oder einen nur sehr geringen Einfluss auf die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers ausübten. Diese Feststellung des Einflusses der Polarität, gewisse Filtrationsversuche, bei denen ein besserer Durchfluss durch Zusatz von Schmiermitteln, wie Saponin, Seife usw., erzielt wurde (siehe weiter unten) und Helmholtz' Theorie über den Einfluss des „Gleitungskoeffizienten“[5]) veranlassten uns nun, einen Fehler zu begehen, indem wir die beobachteten Phänomene im

[1]) Traube und Whang, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 102. 1928. [2]) Tausz und v. Körösy, Z. physikal. Chem. **140**, 263. 1929. [3]) S. Erk, Z. physikal. Chem. **140**, 309. 1929. [4]) L. I. Weber und Neugebauer, Z. physikal. Chem. **138**, 161. 1928. [5]) Siehe Traube und Whang, loc. cit., S. 116.

wesentlichen auf die Gleitung des Wassers an der Wandschicht zurückführten und die Oberflächenspannung, unter deren Einfluss der Ausfluss des Wassers in erster Linie erfolgte, nur an der Ausflussstelle berücksichtigten.

Die Herren Tausz und v. Köröşy sowie S. Erk haben durchaus recht, wenn sie uns in den genannten Mitteilungen vorhielten, dass wir in unserer erwähnten Mitteilung in dieser Zeitschrift auf den Einfluss der Gleitung, nicht aber auf denjenigen der Oberflächenspannung genügend Rücksicht genommen haben.

Allerdings haben wir in einer II. Mitteilung, welche wir am 10. November 1928 der Biochemischen Zeitschrift einsandten, unter dem Titel „Beitrag zum Permeabilitätsproblem, Reibungskonstante, Grenzflächenspannung und Wandschicht" gezeigt (siehe die Tabelle), dass die Ausflusszeiten und Oberflächenspannungen verschiedenster wässeriger Lösungen durchaus parallel gehen, und es wurde gefolgert, „dass die Permeabilität und damit auch die Resorption eines Saftes abhängig ist von seiner Oberflächenaktivität bzw. Polarität, andererseits auch von der Polarität an den Gefässwandungen".

Wir geben zu, dass das Wasser aus unserer Röhre ausfloss unter Drucken, welche im umgekehrten Verhältnis zu den Werten der Oberflächenspannung stehen, und wenn die Herren Tausz und Köröşy sowie Erk bemerken, dass bisher ein Gleitungskoeffizient im Sinne von Helmholtz grösser als Null noch nie bewahrheitet wurde, so dürften sie darin recht haben.

Wir haben versucht, da wir unsere Versuche in dem oben beschriebenen Rohre nach dieser Richtung nicht mehr als massgebend ansehen können, auf anderen Wegen zu dieser Frage Stellung zu nehmen, und zwar durch kataphoretische Messungen und durch Fallversuche.

Der eine von uns, S. H. Whang, ist damit beschäftigt, die Kataphorese für Suspensionen, wie feindispersen Quarz, zu untersuchen bei Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe, wie Alkohole, Amine, Fettsäuren usw. Nach Gibbs-Thomson werden derartige Stoffe an den Grenzflächen adsorbiert. In der Tat zeigt sich bei neutralen oberflächenaktiven Stoffen, wie Amylalkohol, und namentlich bei basischen Stoffen, wie Propylamin usw., eine starke Beschleunigung der Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen, die 100% und darüber betragen kann, aber die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit einerseits vom elektrokinetischen Potential, andererseits von der Di-

elektrizitätskonstante mahnt in bezug auf theoretische Schlüsse zur Vorsicht.

Im Institut des Herrn Prof. KEGEL an der Bergakademie in Freiberg in Sachsen sind nun sehr interessante Arbeiten über die Fallgeschwindigkeit von Kügelchen aus verschiedenem Material ausgeführt worden, indem die Fallhöhe in der Abhängigkeit von der Zeit kinematographisch festgestellt wurde. Herr Prof. KEGEL hatte die Liebenswürdigkeit, uns die betreffenden Arbeiten und Kügelchen zur Verfügung zu stellen.

H. SCHRANZ hatte gefunden, dass Kügelchen aus gut polierter Kennelkohle, wenn dieselben mit einer ganz dünnen Ölschicht überzogen wurden, eine beschleunigte Fallgeschwindigkeit erlangten. Die Differenz betrug bis zu 10%.

Wir haben auf Vorschlag von Herrn Dr. LEO JACOBSON folgende Versuche ausgeführt.

Kleine zylindrische Glasröhren, welche im Innern etwas Eisendraht enthielten, wurden zugeschmolzen, nachdem das Gewicht so geregelt worden war, dass der Auftrieb im Wasser ausserordentlich langsam war. Diese Röhrchen wurden in einem breiten, mit Wasser gefüllten Glaszylinder an den Boden gesenkt, dort hielt man sie fest mittels eines Magneten und mit der Stoppuhr bestimmte man alsdann die Zeitdauer des Aufstiegs, welche beispielsweise in einem Zylinder von etwa 0·5 m Höhe 15 Sekunden betrug. Die Röhrchen wurden alsdann mit einer ganz dünnen Schicht aus Ölsäure bzw. Paraffin usw. beschmiert, es zeigte sich aber kein Unterschied in der Aufstieggeschwindigkeit, welcher grösser war als 0·5 Sekunden. Daher nehmen wir nunmehr mit TAUSZ und v. KÖRÖSY sowie ERK an, dass eine Gleitung im Sinne von HELMHOLTZ bis jetzt nicht nachgewiesen wurde.

Wenn daher nach Versuchen von BRINKMANN und von SZENT-GYÖRGYI, KUFLER und BECHHOLD[1]) etliche Stoffe erst dann durch Membranen hindurchgehen, wie Kollodium, die Darmmembran usw., oder ihren Durchgang stark beschleunigen, wenn die Membran mit stark oberflächenaktiven Stoffen, wie Saponin, Seifen usw., gleichsam geschmiert wurde, so darf man hieraus nicht auf eine erhöhte Gleitung schliessen, sondern die Kraft, welche hier wirksam ist in bezug auf die Permeabilitätsgeschwindigkeit, ist die Differenz der Grenzflächenspannungen.

[1]) Siehe TRAUBE und WHANG, Biochem. Ztschr., loc. cit.

Die Strömungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit durch eine Röhre ist abhängig von der Differenz der Oberflächenspannungen bzw. Grenzflächenspannungen an deren beiden Enden, so dass es gleichgültig ist, ob Luft zugegen ist oder nicht.

Wenn man Zellen, wie Pflanzenzellen, rote Blutkörperchen, Muskeln usw., in äquivalente wässerige Lösungen verschiedenster Salze oder organischer Stoffe einlegt, so konnte festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit der Permeabilität bzw. die Fähigkeit der Aussenlösung, überhaupt in die Zellen einzudringen, fast ausnahmslos der Oberflächenspannung der Lösung[1]) parallel geht.

Stoffe, welche die Oberflächenspannung erhöhen, wie Salze, Zuckerarten, dringen nicht oder langsam in die Zellen ein und beispielsweise für die Anwendung der Alkalisalze erfolgt das Eindringen in der durch die Hofmeister-Spirosche Reihe gegebenen Reihenfolge derart, dass die Permeabilität der Salze um so geringer ist, je mehr die betreffenden Salzionen die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen.

Für die organischen Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, zeigt sich gleichfalls ein so gut wie vollständiger Parallelismus von Permeabilität und Oberflächenaktivität. Glycerin und Harnstoff dringen fast gar nicht ein, ein wenig schneller Glykol und Acetamid, ganz in der Reihenfolge der Oberflächenspannungen; schnell dringen ein die oberflächenaktiven Stoffe, wie Alkohole, Fettsäuren, Äther, Ester, Ketone usw. In steigendem Masse mit wachsendem Molekulargewicht und selbst quantitativ machen sich diese Beziehungen von Oberflächenaktivität und Permeabilität geltend, indem für homologe Stoffe die Regel gilt, nach welcher mit wachsender CH_2-Gruppenzahl die Permeabilität und Oberflächenaktivität im Verhältnis $1:3:3^2\ldots$ zunimmt[2]). Ja selbst für wässerige Lösungen nichthomologer Stoffe, wie Alkohole, Äther, Ester, Ketone, Urethane usw., zeigt sich nach Czapek[3]) und Kisch[4]), dass isokapillare Lösungen im allgemeinen gleiche Permeabilität in bezug auf Pflanzenzellen erkennen lassen.

Diese Erkenntnis führte zu den von dem einen von uns (Traube) aufgestellten Theorien der Permeabilität[5]) und Narkose[6]).

---

[1]) Traube, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **123**, 419. 1908. [2]) Traube, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **105**, 556. 1904. Führer und Neubauer, Arch. exper. Path. u. Pharm. **56**, 333. 1907. Traube, Biochem. Ztschr. **10**, 375. 1908. [3]) Czapek, Ber. Dtsch. Bot. Ges. **28**, 483. 1910. [4]) Kisch, Biochem. Ztschr. **40**, 152. 1912. [5]) Traube und Dannenberg, Biochem. Ztschr. **198**, 209. 1928. [6]) Traube, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **218**, 753. 1928.

Diese Theorien haben bei den Biologen Beachtung und Anerkennung gefunden. Nur machte man den Einwand geltend, dass bei den biologischen Vorgängen nicht die Oberflächenspannung in Betracht käme, sondern dass es sich um Grenzflächenspannungen handle an der Grenze flüssig | flüssig, sowie flüssig | fest, und ferner wies man darauf hin, dass gerade für die Narkotika par excellence, wie Chloroform und andere Halogenalkyle und Kohlenwasserstoffe, auch die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und narkotischer Wirkung nicht zuträfen, denn die Oberflächenspannung beispielsweise einer wässerigen Chloroformlösung ist trotz der grossen narkotischen Wirkung des Chloroforms nicht sehr viel niedriger als diejenige des Wassers.

Aus den Arbeiten von Rehbinder und seinem Schüler Okuneff[1]) folgt aber, dass für Halogenalkyle und Kohlenwasserstoffe an der Grenzfläche Wasser | Ölsäure und Wasser | Lipoid vielfach erhebliche Grenzflächenaktivitäten vorhanden sind, während diese Stoffe an der Grenzfläche Wasser | Luft nahezu oberflächeninaktiv sind. Bei derartigen Stoffen, welche in der wässerigen Phase fast nur kolloidal gelöst sind, kann von einer Parallelität zwischen Oberflächenaktivität und Grenzflächenaktivität nicht die Rede sein.

Dahingegen hat ein Schüler des einen von uns (Traube), C. Guirini, in einer noch nicht veröffentlichten Diplomarbeit durch stalagmometrische und andere Messungen von Grenzflächenspannungen wässeriger Lösungen oberflächenaktiver Stoffe gegen Paraffin bzw. Ölsäure gezeigt, dass für Stoffe, welche in Wasser molekulardispers oder teilweise molekulardispers löslich sind (Alkohole, Ester, Ketone usw.), die Grenzflächenspannungen an der Grenze wässerige Lösung | Ölsäure und wässerige Lösung | Paraffin den Oberflächenspannungen an der Grenzfläche wässerige Lösung | Luft im allgemeinen parallel gehen.

Diese biologisch bedeutsamen Versuchsergebnisse sollen etwa gleichzeitig in der Biochemischen Zeitschrift veröffentlicht werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, da sie zeigen, dass die Beziehung von Permeabilitäts- bzw. Strömungsgeschwindigkeit und Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung, wie sie sich bei biologischen Vorgängen verschiedener Art, Filtrationsversuchen, auch in bezug auf die Strömungsgeschwindigkeiten an ebenen Flächen bei Gegenwart

[1]) Rehbinder, Biochem. Ztschr. **180**, 19, 37. 1927. Z. physikal. Chem. **129**, 162. 1927. Siehe auch Traube, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **218**, 763. 1928.

grenzflächenaktiver Stoffe abspielen, durch Grenzflächenspannungsdifferenzen hinlänglich geklärt sind, ohne dass man eine Schmier- oder Gleitwirkung zu Hilfe zu nehmen braucht.

Ein Problem ist indessen noch zu erörtern.

Aus der Tabelle von WHANG (vgl. S. 110 und 111 unserer I. Mitteilung in dieser Zeitschrift) folgt, dass die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers aus unserer Röhre gar nicht oder sehr wenig geändert wird, wenn man die Wandschicht herstellt aus apolaren oder sehr wenig polaren Flüssigkeiten, während bei Herstellung von Wandschichten aus polaren Stoffen entsprechend den Polaritäten eine mehr oder weniger grosse Beschleunigung eintritt.

Wie insbesondere die schönen Versuche von TRILLAT[1]) zeigen, dürfen wir annehmen, dass apolare Stoffe, wie Paraffin usw., sich besonders gut auf Glas ausbreiten, wenn sie auch keine so festhaftende Wandschicht bilden wie etwa polare Stoffe.

Da nun beim Ausströmen des Wassers oder der wässerigen Lösung aus unserem Rohre einerseits für die Strömungsgeschwindigkeiten die Oberflächenspannungen massgebend waren, andererseits aber auch die Polaritäten an der Grenzfläche Wandschicht | Wasser — diese Annahme müssen wir gegenüber den von den Herren TAUSZ und KÖRÖSY sowie ERK ausgesprochenen Ansichten aufrecht erhalten —, so muss eine Parallelität bestehen zwischen den Oberflächenspannungen, sowie den Polaritäten des zweiphasigen Systems: wandschichtbildende organische Substanz und Wasser, im Einklang mit den oben erwähnten Ergebnissen der Arbeit von GUIRINI.

Ein Schüler des einen von uns (TRAUBE), Herr G. LEWIN, hat in einem geraden Kapillarrohr Steighöhen von Wasser gemessen, indem er einerseits das Wasser in dem Glasrohr aufsteigen liess, andererseits in dem Glasrohre nachdem mit Hilfe einer 1%igen ätherischen Lösung eine Wandschicht erzeugt wurde aus polaren und apolaren Stoffen.

In der folgenden Tabelle finden sich in der zweiten Spalte die aus unserer vorhergehenden Arbeit[2]) entlehnten Ausflusszeiten nach WHANG, sofern die Wandschicht mit Hilfe einer 1%igen ätherischen Lösung hergestellt wurde. In der Spalte 3, 4 und 5 finden sich die Steighöhen des Wassers bzw. der wässerigen Lösungen nach LEWIN bei Wandschichten aus 1%iger ätherischer Lösung bei dreifacher Beobachtung.

[1]) TRILLAT, Metallwirtschaft, Januar 1928. [2]) TRAUBE und WHANG, Z. physikal. Chem. **138**, 102. 1928.

Wandschichten aus 1%iger ätherischer Lösung	Ausflusszeit in Sekunden nach WHANG	Kapillare Steighöhe bei 20° nach LEWIN in Millimetern		
Wasser	205	87·0	87·0	87·0
Paraffin	196	87·0	87·0	87·0
Hexan	195	86·0	86·5	86·5
Kohlenstofftetrachlorid	190	85·5	86·0	86·5
Benzol	215	87·0	87·0	87·0
Toluol	196	84·0	85·0	85·0
Xylol	201	84·0	85·0	85·0
Anilin	205	86·5	86·5	86·5
o-Toluidin	145	86·0	86·0	87·0
1, 3, 4-Xylidin	98	54·0	57·0	56·5
Tripropylamin	185	70·0	70·0	71·5
Stearinsäure	103	58·5	58·5	58·5
Ölsäure	78	47·5	48·5	48·5
Caprylsäure	—	40·0	70·0	82·0
i-Amylalkohol	52	83·0	87·0	87·0
Kollodium	132	83·5	83·5	84·0
Mastix	110	48·0	51·5	51·5
Gummigutt	111	67·0	66·0	68·0

Die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Polarität sind im allgemeinen unverkennbar. Bei den wasserlöslichen Stoffen, wie Caprylsäure usw., ist ja zu berücksichtigen, dass die Wandschicht sich mehr oder weniger schnell auflöst, andererseits folgt aus den Arbeiten von FRUMKIN, dass die aromatischen Amine, wie Anilin, sich nahezu apolar verhalten, und dass die Polarität der aromatischen Stoffe mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome in den Seitenketten zunimmt.

Wir kommen somit zu einem Ergebnis, welches gleichsam zwischen den Ansichten der Herren TAUSZ und ERK, sowie den unserigen vermittelt. Die genannten Herren haben in ihrer Kritik recht, insofern die Drucke, unter denen in unserem Rohre der Ausfluss erfolgte, durch die reziproken Werte der Oberflächenspannung gegeben sind, aber diesen Drucken parallel gehen die Polaritäten an der Grenzfläche Wandschicht|Wasser.

Zu einem in bezug auf biologische und technische Probleme wichtigen Ergebnis haben jedenfalls unsere Untersuchungen geführt.

Neuerdings macht sich das Bestreben geltend, zur Erklärung der Permeabilitätsvorgänge durch Membranen die alte Siebtheorie von M. TRAUBE wieder hervorzuholen, wonach die Membranen als Poren-

siebe zu betrachten seien, welche kleine Molekeln hindurchlassen und grössere zurückhalten[1]). Diese Theorie ist nach unseren Untersuchungen nicht aufrecht zu erhalten. Die Gegenwart oberflächenaktiver bzw. grenzflächenaktiver Stoffe erhöht die Permeabilitätsgeschwindigkeit oft in erheblichstem Masse, eine Tatsache, welche beispielsweise in pharmakologischer Hinsicht in bezug auf die Resorption von Arzneimitteln, insbesondere auch die Wirkung von Vitaminen, nicht ausser acht gelassen werden darf. Lebenswichtige Stoffe werden unter Umständen nur dann resorbiert, wenn gleichzeitig vorhandene grenzflächenaktive Stoffe ihren Durchgang durch die Membran ermöglichen.

Zusammenfassung.

Es wurde darauf hingewiesen, dass die Einwände gegen die vorhergehende I. Mitteilung seitens der Herren Tausz und v. Köröşy, sowie S. Erk insofern berechtigt waren, als der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Ausflussgeschwindigkeiten nicht genügend berücksichtigt wurden. Durch Aufstieg- und Fallversuche von Glaskörpern, welche zum Teil mit polaren Ölen beschmiert wurden, konnte gezeigt werden, dass ein Gleitungskoeffizient im Sinne der Helmholtzschen Gleichung grösser als Null nicht nachgewiesen wurde.

Dahingegen konnten Traube und seine Schüler Whang, Guirini und Lewin zeigen, dass die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen oberflächenaktiver Stoffe (wie Alkohole, Ester, Ketone usw.) im allgemeinen den Grenzflächenspannungen Wasser | Ölsäure und Wasser | Paraffin parallel gehen, und dass die von Traube und Whang aus ihrer I. Mitteilung sich ergebende Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Polarität bestehen bleibt.

Die Verfasser weisen hin auf die Bedeutung ihrer Versuche, insbesondere für das Permeabilitätsproblem. Die Theorien von Collander, Ruhland und L. Michaelis sind nicht aufrecht zu erhalten. Der Durchgang in Wasser gelöster Stoffe wird beschleunigt und zuweilen erst ermöglicht durch hinzugefügte oberflächenaktive bzw. grenzflächenaktive Stoffe, eine Tatsache, welche besonders in biologischer Hinsicht bedeutungsvoll ist.

[1]) Vgl. die Arbeiten von Collander, Ruhland, L. Michaelis usw., zitiert bei Traube und Dannenberg, Biochem. Ztschr. **198**, 209. 1928.

Elektrochemische Untersuchungen der Lösungen von Antimontrichlorid in Brom.

Von

W. A. Plotnikow und O. K. Kudra.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 10. 29.)

Es wurden die spezifische und molare elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Antimontrichlorid in Brom in Konzentrationen von 0 bis 100% untersucht. Die molare elektrische Leitfähigkeit steigt zunächst mit der Verdünnung, erreicht dann ein Maximum bei $\varphi = 90$ cm³ und nimmt daraufhin ab. Bei der Elektrolyse scheiden sich an der Anode gleichzeitig Chlor und Brom ab. Der elektrolytischen Dissoziation unterliegen die doppelten Moleküle von Sb_2Cl_6 nach der Formel:

$$Sb_2Cl_6 \rightleftarrows Sb_2Cl_3^{+++} + 3\,Cl^-.$$

1. Versuchsmethode.

Nach Cookes[1]) Versuchen enthält das $SbCl_3$ sogar schon nach kurzem Bleiben an der Luft Oxychlorid infolge der Zersetzung in der Luftfeuchtigkeit. Es ist unmöglich, das Antimontrichlorid durch einfache Destillation von dem Oxychlorid zu befreien, da bei seinem Siedepunkt (220°) auch das Oxychlorid destilliert wird. Deshalb wurde das frisch destillierte Kahlbaumsche Antimontrichlorid nach der Methode von Hensgen[2]) auf einem Wasserbade bei 100° sublimiert. Der Pfropfen in Hensgens Apparat wurde durch einen Schliff ersetzt. Die erhaltenen schneeweissen, nadelförmigen Kristalle wurden schnell aus der Vorlage in Ampullen gebracht und diese sogleich zugeschmolzen.

Das Brom wurde wie üblich gereinigt[3]).

Die Messung der Leitfähigkeit wurde in Apparaten mit gut geschliffenen Pfropfen ausgeführt. Bei manchen Versuchen wurden platinierte Elektroden benutzt, bei den anderen nichtplatinierte. Der Leitfähigkeitswert hängt nicht von dem Platinieren ab. Die weiteren Konzentrationen erhielten wir durch Hinzufügen von Brom zu der primären Lösung; auf diese Weise vermieden wir Fehler, die durch den Bromverlust bei dem Öffnen des Gefässes bedingt sind. Wenn man aber das Antimontrichlorid zu der Bromlösung zusetzt, so gibt

---

[1]) Cooke, I. B. **1877**, 284. [2]) Hensgen, C. B. **1**, 659. 1891. [3]) Z. physikal. Chem. **116**, 112. 1925.

die letzte Messung in der Versuchsreihe eine bedeutende Abweichung von dem allgemeinen Verlauf der Leitfähigkeitskurve. Die Leitfähigkeit wurde bei 25° gemessen. Das kristallinische $SbCl_3$ wird in Brom unter Wärmeaufnahme gelöst. Die Löslichkeit bei der Messtemperatur ist 50% des $SbCl_3$. Bei höheren Konzentrationen bekommt man leicht übersättigte Lösungen. Somit gehört ein bedeutender Teil der Kurve (siehe Fig. 1) von 50 bis 85% den übersättigten Lösungen. Manche von diesen übersättigten Lösungen sind ziemlich stabil. So schieden sich aus einer Lösung von 80% $SbCl_3$, sogar bis zu 10° C abgekühlt, während einiger Minuten keine Kristalle aus, und erst nach dem Schütteln kristallisierte mit einem Male die Lösung mit Wärmeabgabe.

2. Die Messergebnisse.

Die Werte der spezifischen und molaren Leitfähigkeiten sind in der Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1. Die spezifischen und molaren elektrischen Leitfähigkeiten. $t = 25°$.

Nr.	Prozent $SbCl_3$	Spezifische Leitfähigkeiten $\varkappa \cdot 10^5$	Verdünnung φ cm³	Molare Leitfähigkeiten $\mu\, 10^3$
1	12·27	0·024	603	0·14
2	21·98	0·26	341	0·87
3	23·68	0·27	317	0·86
4	27·00	0·34	279	0·94
5	28·49	0·41	265	1·09
6	34·77	0·67	219	1·46
7	39·97	0·92	191	1·76
8	43·57	0·99	176	1·75
9	45·03	1·01	171	1·73
10	46·97	1·15	164	1·89
11	52·83	1·71	147	2·52
12	54·77	1·91	142	2·72
13	55·38	1·73	141	3·07
14	58·58	2·15	134	2·87
15	61·63	2·63	128	3·36
16	65·63	3·70	120	4·45
17	66·39	3·47	119	4·13
18	69·69	4·20	114	4·79
19	74·12	5·85	108	6·30
20	79·86	7.12	101	7·17
21	83·77	8·72	97	8·42
22	87·20	10·10	93	9·41
23	91·16	12·80	90	11·50
24	96·11	13·35	86	11·40
25	97·00	13·40	85	11·40
26	98·07	13·00	84	10·90
27	98·55	13·20	84	11·10
28	100·00	0·41	—	—

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit gibt, wie aus der Fig. 1 zu sehen ist, eine gleichmässige Kurve, die mit wachsender Konzentration von $SbCl_3$ bedeutend steigt.

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, die mehr als 85% $SbCl_3$ enthält, wurde bei höherer Temperatur gefunden und auf 25° nach dem Temperaturkoeffizienten extrapoliert. Der extrapolierte Teil der Kurve I ist punktiert gezeichnet. Mit wachsender Temperatur steigt die elektrische Leitfähigkeit, und zwar wie auch die des reinen $SbCl_3$, nach einer geraden Linie. Die molare elektrische Leitfähigkeit steigt

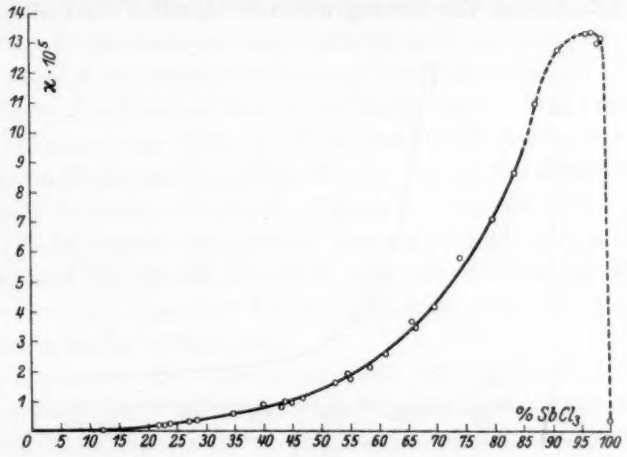


Fig. 1.

anfangs mit der Verdünnung; bei $\varphi = 90$ cm³ erreicht sie ein Maximum; bei weiterer Verdünnung nimmt sie erst rasch ab und darauf nähert sie sich immer langsamer der Abszissenachse (siehe Fig. 2, S. 268).

Das spez. Gewicht wurde mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt.

Tabelle 2. Spez. Gewichte.

Prozent $SbCl_3$	17·07	27·38	35·88	39·97	45·03	52·83
d_4^{25}	3·041	3·003	2·974	2·960	2·939	2·911

Die elektrische Leitfähigkeit ändert sich mit der Zeit unbedeutend. Während 10 bis 20 Minuten ändert sie sich gar nicht. Wir führen einige Zahlen an, die die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit illustrieren. Die elektrische Leitfähigkeit einer 23·7%igen Lösung des $SbCl_3$ änderte sich während 38 Tagen von $2{\cdot}70 \cdot 10^{-6}$ auf $2{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$.

Beim Hinzufügen der Chloride $AgCl$, NH_4Cl und KCl steigt die elektrische Leitfähigkeit. So z. B. beim Hinzufügen des $AgCl$ zu einer 27 % igen Lösung des $SbCl_3$ in Brom änderte sich die elektrische Leitfähigkeit von $3{\cdot}37 \cdot 10^{-6}$ auf $7{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$, d. h. auf mehr als das Doppelte. Durch Zusetzen des NH_4Cl zu der Lösung (28·49 % $SbCl_3$) änderte sich die elektrische Leitfähigkeit von $4{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$ auf $1{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$. Praktisch sind in reinem Brom weder $AgCl$ noch NH_4Cl lösbar.

Die elektrische Leitfähigkeit und Löslichkeit nehmen wahrscheinlich infolge der Bildung von besserleitenden komplexen Verbindungen zu. Die komplexen Verbindungen des $SbCl_3$ mit NH_4Cl und KCl sind

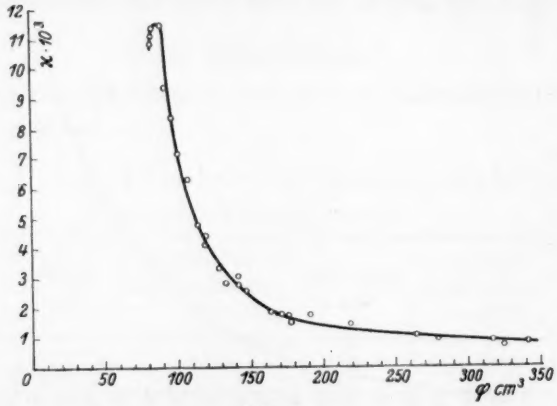


Fig. 2.

in der Literatur bekannt[1]). Was die komplexen Verbindungen mit $AgCl$ betrifft, so haben wir keine Andeutungen in der Literatur gefunden; unsere Versuche lassen uns aber vermuten, dass solch eine Verbindung existiert.

Eine bedeutend grössere Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit kann man bei Anwesenheit von Feuchtigkeit beobachten. Wenn man zu einer 43·29 % igen Lösung von $SbCl_3$ einen Tropfen destillierten Wassers zusetzt, steigt die elektrische Leitfähigkeit von $8{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$ auf $3{\cdot}97 \cdot 10^{-4}$.

3. Die Elektrolyse und die Zersetzungsspannung.

Der Elektrolyse wurden die beinahe gesättigten Lösungen unterworfen. Zur Messung wurde ein Silbercoulombmeter benutzt. Die Kathode war aus Platin, die Anode aus Silber, und zwar wurde ein Teil

[1]) Gmelin-Kraut, Bd. III, Abt. 2, S. 743.

der Versuche mit einer reinen Silberanode, der andere Teil mit einer mit $AgCl$ bedeckten ausgeführt. In beiden Fällen lag die Gewichtszunahme der Anode zwischen den nach dem FARADAYschen Gesetz berechneten Mengen von Cl und Br. Das zeigt, dass auf der Anode sich gleichzeitig Chlorionen und Bromionen entladen, was auch die Analyse des abgeschiedenen Stoffes bestätigt. Am Ende des Versuchs war die Platinkathode, hauptsächlich auf der der Anode zugewandten Seite, mit Kristallen bedeckt. Die Analyse der Kristalle zeigte, dass sie grösstenteils aus Antimonchlorid mit Beimischung von Antimonbromid bestehen. Offenbar entsteht bei der Elektrolyse auf der Kathode eine Konzentrationsvergrösserung und die Lösung wird gesättigt; diese Konzentrationserhöhung kann entstehen: 1. durch die Überführung des Elektrolyten zur Kathode, wie es WL. FINKELSTEIN für die Lösungen von PBr_5 in Brom festgestellt hat[1]); 2. durch die Bildung von $SbBr_3$ auf der Kathode, da das bei der Elektrolyse ausgeschiedene Antimon mit dem Lösungsmittel reagiert. Durch die Bildung des $SbBr_3$ erklärt sich auch die Abscheidung des Broms zusammen mit Chlor auf der Anode. Es kann aber die Bromierung der Silberanode, wenn auch nur zum kleinen Teil, auch durch Umsetzung mit dem Lösungsmittel erfolgt sein.

Die Änderung der Stromstärke mit der wachsenden Spannung wird durch eine gerade Linie dargestellt. Wir finden somit auch hier, ebenso wie im Falle der früher untersuchten Bromlösungen[2]), keinen Knickpunkt.

4. Die Natur des Elektrolyts.

Beim Studieren der Natur des Elektrolyts in den von uns beobachteten Lösungen sind folgende Faktoren, von denen die Leitfähigkeit abhängt, zu besprechen:

1. Bildung der Komplexe,
2. Solvatation,
3. Innere Reibung,
4. Polymerisation,
5. Resonanz.

1. Bildung der Komplexe. Man beobachtet häufig, dass in den nichtwässerigen Lösungen das Auftreten der elektrischen Leitfähigkeit mit der Bildung bestimmter komplexer Verbindungen zusammenfällt: So bildet PCl_5 mit Brom eine komplexe Verbindung

[1]) Z. physikal. Chem. **125**, 229. 1927. [2]) Z. physikal. Chem. **115**, 303. 1925.

$PCl_5 . 5\ Br_2$, und das System PCl_5 mit Brom besitzt eine gute elektrische Leitfähigkeit[1]). Aber man kann auf mehrere Fälle hinweisen, wo zwei Stoffe eine komplexe Verbindung von einer bestimmten chemischen Zusammensetzung bilden, das System dieser Stoffe aber praktisch keine Leitfähigkeit besitzt; z. B. Alkohol und Wasser, Benzol und Pikrinsäure, Benzol und Antimontribromid usw.[2]).

Es ist offenbar, dass die Bildung der Komplexe oft die Ionisation befördert, aber sie ist keine notwendige und genügende Bedingung für die elektrolytische Dissoziation. Der Einfluss der Komplexe muss zusammen mit dem allgemeinen Faktor der elektrochemischen Resonanz untersucht werden[3]). Die oben beschriebenen Resultate stimmen mit dieser Behauptung überein. Obwohl eine volle thermische Analyse des Systems Brom—Antimontrichlorid nicht durchgeführt worden ist, beweisen doch unsere Löslichkeitsbeobachtungen die Abwesenheit des Dystektikums mit. Wie gesagt, wurden die Konzentrationen von 50 bis 85% in übersättigten Lösungen und die Konzentrationen von 85 bis 99% in gesättigten bei höheren Temperaturen gemessen. Auf diese Weise haben wir ein recht umfangreiches Material für die Löslichkeit erhalten, wobei keine Schmelzpunkterniedrigung mit wachsender Konzentration beobachtet wurde.

2. Solvatation. Die Solvatation wird als eine der Hauptbedingungen für die Ionisation angenommen. In unserem Falle muss das Solvat ein sehr wenig stabiles Perbromid des Antimontrichlorids sein. Wir können die Existenz eines solchen Solvats nicht beweisen; es ist möglich, dass es sich bei unseren Versuchsbedingungen wirklich bildet. Jedenfalls ist diese Annahme für unser System eine Hypothese ad hoc.

3. Innere Reibung. Einige Eigentümlichkeiten der Leitfähigkeitskurven lassen sich in vielen Fällen durch die Wirkung der inneren Reibung erklären, wie zahlreiche Untersuchungen vieler Autoren zeigen. Mit dem Steigen der inneren Reibung vermindert sich die Beweglichkeit der Ionen und zugleich auch die elektrische Leitfähigkeit. In dem von uns untersuchten System wächst die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit der Konzentration bis zu 97% und die molare mit der Abnahme der Verdünnung bis $\varphi = 90$. In solchen konzentrierten Lösungen ist die Viscosität so bedeutend, dass die

[1]) W. A. Plotnikow und S. Jakubson, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 235, 243. 1928. [2]) Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 259. B. N. Menschutkin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 393. 1911. [3]) Die elektrochemische Resonanz (Z. physikal. Chem. **124**, 236. 1926).

Lösungen eine syrupartige Konsistenz haben; durch diese bedeutende Viscosität ist auch die Fähigkeit, sehr stabile übersättigte Lösungen zu bilden, wie schon früher erwähnt wurde, erklärbar. Wenn auch die innere Reibung bedeutend steigt, wächst doch gleichzeitig auch die spezifische und die molare Leitfähigkeit. Man kann sagen, dass in unserem System die elektrische Leitfähigkeit trotz der verminderten Ionenbeweglichkeit zunimmt.

Also können die Eigentümlichkeiten der von uns erhaltenen Kurven der spezifischen und molaren Leitfähigkeit weder durch die Komplexbildung noch durch Solvatation oder durch die innere Reibung erklärt werden.

4. und 5. Polymerisation und elektrochemische Resonanz. Fast in allen Fällen, wo man parallel mit der Polymerisation die elektrische Leitfähigkeit der nichtwässerigen Lösungen beobachtete, wurde ein enger Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen festgestellt. So stellte es sich z. B. heraus, dass bei der Auflösung in geschmolzenem $AlBr_3$ alle Leiter polymerisiert und Nichtleiter nichtpolymerisiert[1]) waren. W. FINKELSTEIN hat die Kryoskopie der Bromlösungen untersucht[2]). Leider erstreckten sich seine Versuche nur auf die Bromide; aber die vollkommene Ähnlichkeit der Leitfähigkeitskurven für $SbCl_3$ und $SbBr_3$, die beinahe gleiche Grösse und gleiche Lage unter den übrigen Elektrolyten erlauben, den Ionisationscharakter der beiden Verbindungen $SbCl_3$ und $SbBr_3$ auf Grund von FINKELSTEINS Arbeiten hier zu besprechen. Danach weisen die Stoffe, die in Bromlösungen keine elektrische Leitfähigkeit besitzen, entweder gänzliche Abwesenheit der Assoziation ($AsBr_3$, CCl_4, S_2Br_2) oder ein doppeltes Molargewicht auf; im letzteren Falle verändert sich der Assoziationsgrad in den Grenzen der untersuchten Konzentrationen nur in sehr geringem Masse ($AlBr_3$, CBr_3CO_2H). Stoffe, die eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, sind stark assoziiert und ihr Assoziationsgrad verändert sich bedeutend: für PBr_5 bei Veränderung des PBr_5-Gehalts von 0·5 bis 10% verändert sich der Assoziationsgrad von 1 bis 3, für Acetamid von 15 bis 3. Die Moleküle des Antimontribromids, dessen elektrische Leitfähigkeit schwach ist, sind in verdünnten Lösungen nicht assoziiert; erst bei 20% iger Lösung des $SbBr_3$ wird eine bemerkbare Assoziation beobachtet; dementsprechend wird auch die elektrische Leitfähigkeit von $SbBr_3$ und $SbCl_3$ erst in konzen-

[1]) Z. anorgan. Chem. **84**, 24. 1913. [2]) Z. physikal. Chem. **105**, 10. 1923.

trierten Lösungen bemerkbar. Diese Ergebnisse weisen auf den unzweifelhaften Zusammenhang der Assoziation mit der elektrischen Leitfähigkeit hin. Die polymerisierten Moleküle von Al_2Br_6 zerfallen jedoch nicht in Ionen. Worin besteht also der Unterschied zwischen den Polymeren Al_2Br_6 einerseits und Sb_2Br_6 andererseits?

Die Assoziation zweier Moleküle zu einem kann von einer bedeutenden Verminderung des elektrostatischen Moments der Moleküle begleitet sein, z. B. bei der Gruppierung $\frac{AB}{BA}$. Hier wird das einfache Molekül schematisch AB bezeichnet, wobei A der positiv geladene Teil ist und B der negativ geladene. Ein solches fest geschlossenes System mit sehr unbedeutendem elektrostatischem Moment zerfällt nicht in Ionen und wird auch recht schwach depolymerisiert. Die Moleküle des Al_2Br_6 bilden eine solche feste Gruppierung. Die $SbBr_3$-Teilchen streben einer solchen Gruppierung zu, aber die Bildung eines stabilen Polymeren wird in diesem Falle durch Erscheinungen der elektrochemischen Resonanz gehemmt. Die Moleküle A_2B_2 sind durch ihre eigenen Schwankungen charakterisiert, nämlich Schwankungen der ganzen Moleküle, deren Anzahl mit ν bezeichnet werde; gegenseitige Schwankungen der Gruppen A und AB_2 mögen ν_1 und ν_1' heissen, Schwankungen der Gruppen B und A_2B ν_2 und ν_2', Schwankungen von A, B und AB ν_2, ν_3 und ν_3'. Alle Teile des Komplexes befinden sich in ununterbrochener Bewegung: die Entfernung zwischen den Teilen passiert ein Maximum und ein Minimum, abhängig von der Zeit. So kann es z. B. auch einen Moment geben, wo die Entfernung zwischen A und AB_2 das Maximum, die Entfernung zwischen AB und B das Minimum erreicht usw. Wenn es eine elektrochemische Resonanz zwischen den Schwankungen der Moleküle des Lösungsmittels und den Ionenschwankungen gibt, so können je nach den Quantenbedingungen — in für die Dissoziation günstiger Lage — die polymeren Moleküle in Ionen zerfallen. So kann z. B. bei dem Molekül Sb_2Cl_6 der Zerfall in Ionen nach folgender Gleichung geschehen:

$$Sb_2Cl_6 \rightleftarrows Sb_2Cl_5^+ + Cl^- \ldots \rightleftarrows Sb_2Cl_3^{+++} + 3\,Cl^-.$$

Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die schon beschriebene Abscheidung des kristallinen Antimontrichlorids an der Kathode bestätigt. Offenbar werden bei der Elektrolyse zur Kathode zugleich mit dem Antimonkation auch $SbCl_3$-Moleküle übergeführt, die nach der Entladung des komplexen Ions $Sb_2Cl_3^{+++}$ frei bleiben

$$Sb_2Cl_3^{+++} + 3\,\Theta = Sb + SbCl_3.$$

Also kann man den Prozess, der bei Auflösung des $SbBr_3$ und $SbCl_3$ im Brom entsteht, durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$2\,SbCl_3 \rightleftarrows Sb_2Cl_6;$$
$$Sb_2Cl_6 = Sb_2Cl_5^+ + Cl^- \ldots$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir:

$$\frac{[Sb_2Cl_6]}{[SbCl_3]^2} = \text{const.}$$

Vernachlässigen wir den unbedeutenden Betrag der Assoziation, so können wir die Konzentration einfacher Moleküle ($SbCl_3$) der Konzentration alles aufgelösten $SbCl_3$, d. h. $\frac{1}{v}$, wo v die Verdünnung in Litern ist, gleichstellen. Nehmen wir an, dass die sich in geringem Masse bildenden polymeren Moleküle völlig in Ionen zerfallen, so können wir annehmen, dass die Konzentration doppelter Moleküle (Sb_2Cl_6) der spezifischen Leitfähigkeit proportional ist. Hieraus erhalten wir: $\varkappa V^2 = \text{const}$ oder $\varkappa\varphi^2 = \text{const}$, da $V = \frac{\varphi}{1000}$, wo φ die Verdünnung in Kubikzentimeter ist.

Wir führen die Werte von $\varkappa\varphi^2$ für $SbCl_3$ an:

Tabelle 3.

Prozent $SbCl_3$	$\varkappa\varphi^2$	Prozent $SbCl_3$	$\varkappa\varphi^2$
21·98	0·30	39·97	0·33
23·68	0·27	43·29	0·27
27·00	0·26	43·57	0·31
28·49	0·29	45·03	0·30
34·77	0·32	46·97	0·31
34·89	0·30	52·83	0·37

Das Produkt $\varkappa\varphi^2$, wie aus der Tabelle 3 zu entnehmen ist, bleibt bei der Veränderung der Konzentration des $SbCl_3$ von 20 bis 50% recht konstant; dabei ändert sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit von $2{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$ bis $1{\cdot}15 \cdot 10^{-5}$. Das Produkt variiert zwischen 0·26 und 0·31. Die bei uns angeführten Konzentrationen entsprechen genau dem Gebiet, wo elektrische Leitfähigkeit merklich zu werden beginnt.

Was das Molargewicht betrifft, so muss es nach unserer Hypothese in dem Gebiet, wo $\varkappa\varphi^2 = \text{const}$, durchschnittlich dem normalen nahe sein. In der Tat, wenn die entstandenen Doppelmoleküle sofort in zwei Ionen zerfallen, bleibt die Gesamtzahl der Moleküle in der Lösung konstant. (Wenn die polymeren Moleküle in drei oder vier

Ionen zerfielen, wäre das Molargewicht kleiner als das normale.) Auf diese Weise steht das von uns aufgestellte Schema der elektrolytischen Dissoziation im vollen Einklang mit den Ergebnissen nicht nur der elektrochemischen, sondern auch der kryoskopischen Messungen.

Wenn die polymeren Moleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels ein Solvat bildeten, dann wäre in die Gleichung der Konstante auch die Konzentration des Lösungsmittels einzuführen (S):

$$2\,SbCl_3 + nS \rightleftarrows Sb_2Cl_6 \,.\, nS$$

$$K = \frac{[Sb_2Cl_6 \cdot nS]}{[SbCl_3]^2\,[S]n}.$$

Beim Steigen des Prozentgehalts des $SbCl_3$ von 20 auf 50% verringert sich die Konzentration des Lösungsmittels ungefähr im Verhältnis 1·7 zu 1, sogar wenn man die in chemische Verbindung getretenen Moleküle nicht in Betracht zieht. Nehmen wir an $n=1$, so wird die von uns gefundene Unveränderlichkeit des Wertes K gestört, wobei infolge der Verringerung des Wertes S die erhaltenen Grössen steigen würden, während die Berechnung nach der früher angeführten Formel, welche die Konzentration des Lösungsmittels nicht einschliesst, eine ganz klar ausgeprägte Konstanz erhalten wird. Demnach bestätigen die hier angebrachten Berechnungen unsere Vermutung über die Natur des Elektrolyts in dem von uns untersuchten System.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die spezifische und molare elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Antimontrichlorid in Brom in Konzentrationen von 0 bis 100% untersucht.

2. Bei kleinerem Gehalt an $SbCl_3$ als 10% leitet die Lösung praktisch den Strom nicht; bei mehr als 10% wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit durch eine Kurve gegeben, die ein Maximum bei 97% $SbCl_3$ erreicht. Der maximale Wert von $\varkappa = 1{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$.

3. Die molare elektrische Leitfähigkeit steigt zunächst mit der Verdünnung, erreicht dann ein Maximum bei $\varphi = 90\ cm^3$ und nimmt daraufhin ab.

4. Bei der Elektrolyse scheiden sich an der Anode gleichzeitig Chlor und Brom ab.

5. Bei den Zersetzungsspannungsmessungen ändert sich die Stromstärke in Abhängigkeit von der Spannung gemäss dem Ohmschen Gesetz (gerade Linie).

6. Der elektrolytischen Dissoziation unterliegen die doppelten Moleküle von Sb_2Cl_6 nach der Formel:

$$Sb_2Cl_6 \rightleftarrows Sb_2Cl_3^{+++} + 3\,Cl^-.$$

7. Nimmt man an, dass die Konzentration der polymeren Moleküle im Vergleich mit der Konzentration einfacher Moleküle sehr unbedeutend ist, und dass sie der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit proportional ist, so bekommen wir nach dem Massenwirkungsgesetz folgendes Verhältnis:

$$\varkappa \varphi^2 = \text{const},$$

das für die Konzentrationen von 20 bis 50% $SbCl_3$ sich beinahe bestätigt hat.

Kiew, Ukrainische Akademie der Wissenschaften und das Polytechnikum.

Aktivität von Schwefelsäure in Gemischen von Lösungsmitteln. I.

Von

J. S. Przeborowski, V. G. Georgiewski und **N. D. Filippowa.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 10. 29.)

Es wurde die Aktivität der Schwefelsäure in wässerigen Lösungen von Äthylalkohol untersucht. Das spezifische Gewicht, die Viscosität, die Leitfähigkeit und das Potential der Wasserstoffelektrode in denselben Lösungen wurden bestimmt. Das Potential der Wasserstoffelektrode geht durch ein Minimum. Die Leitfähigkeit verkleinert sich proportional zu der Verminderung der Viscosität der Lösung.

In der letzten Mitteilung[1]) wurde erwähnt, dass in alkoholisch-wässerigen Lösungen (Äthylalkohol) die Aktivität von Schwefelsäure ein Minimum passiert. Jetzt wurde auch die Viscosität und die elektrische Leitfähigkeit der Schwefelsäure in alkoholisch-wässerigen Lösungen (Äthylalkohol) einer Untersuchung unterworfen. Weiterhin werden die erzielten Resultate angeführt. Der Gehalt an Äthylalkohol in der Lösung ist in Volumgewichtsprozenten ausgedrückt, d. h. es sind Zahlen der Gramme von Alkohol in 100 cm^3 Lösung angegeben.

Bei der Bestimmung des Potentials der Wasserstoffelektrode in alkoholisch-wässerigen Lösungen wurden folgende Ketten gemessen:

$$(Pt)\,|\,H_2,\ \underset{x}{H_2O},\ \underset{y}{C_2H_5OH},\ \underset{z}{H_2SO_4}\,|\,\underset{\text{gesättigt}}{KCl}\,|\,\underset{1\cdot0}{KCl,\ HgCl}\,|\,Hg$$

Die Bestimmung der EMK der erwähnten Ketten verlief bei Zimmertemperatur. Die Temperaturschwankungen waren gering und es wurde für sie korrigiert.

Die erzielten Resultate sind in den Tabellen 1, 2 und 3 angeführt und auch als Kurven dargestellt (Fig. 1, 2 und 3). Ausserdem wurden nach Verlauf von einem Jahre Messungen der EMK und der Leitfähigkeit derselben Lösungen, die in durch Paraffin luftdicht gemachten Flaschen aufbewahrt wurden, vorgenommen. Die Ergebnisse waren dieselben.

In der ersten Kolonne der Tabellen sind Volumgewichtsprozente des Äthylalkohols angeführt, in der zweiten die Dichten der Lösungen $\left(d\frac{18}{4}\right)$, in der dritten die Viscositäten im Verhältnis zu Wasser bei der

[1]) Z. anorgan. u. allgem. Chem. **167**, 364. 1927.

Tabelle 1. 0·5 norm. H_2SO_4. $t = 18°$.

Alkoholkonzentration in Prozent	d_4^{18}	η	$\varkappa$	E	H	$t°_{E \text{ und } H}$
1·02	1·0130	1·0801	0·10031	0·3198	0·2390	16
3·10	1·0088	1·1851	0·09181	0·3205	0·2383	16
10·28	1·0001	1·5269	0·07667	0·3234	0·2360	17
20·20	0·9831	2·2812	0·04974	0·3238	0·2374	20
30·24	0·9662	2·7836	0·03581	0·3265	0·2341	19
43·75	0·9345	2·9338	0·02245	0·3356	0·2238	17
54·31	0·9030	2·7549	0·01532	0·3388	0·2212	18
64·95	0·8701	2·3362	0·00954	0·3269	0·2307	14
70·00	0·8548	2·1814	0·00698	0·3237	0·2339	14
73·40	0·8353	1·8421	0·00506	0·3177	0·2408	15·5
75·33	0·8271	1·7839	0·00436	0·3002	0·2595	17·5

Tabelle 2. 0·1 norm. H_2SO_4. $t = 18°$.

Alkoholkonzentration in Prozent	d_4^{18}	η	$\varkappa$	E	H	$t°_{E \text{ und } H}$
1·02	—	—	—	0·3557	0·2037	17
3·10	—	—	—	0·3562	0·2020	15
10·28	—	—	—	0·3577	0·2005	15
20·20	—	—	—	0·3628	0·2002	23
30·24	0·9560	2·4532	0·00731	0·3692	0·1938	23
43·75	0·9231	2·6317	0·00462	0·3742	0·1888	23
54·31	0·8958	2·5525	0·003404	0·3786	0·1844	23
65·00	0·8584	2·1633	0·002129	0·3779	0·1803	15
70·04	0·8395	2·0470	0·001682	0·3734	0·1848	15
73·74	0·8246	1·8061	0·001326	0·3656	0·1926	15
76·14	0·8149	1·6134	0·001224	0·3501	0·2081	15

Tabelle 3. 0·01 norm. H_2SO_4. $t = 18°$.

Alkoholkonzentration in Prozent	d_4^{18}	η	$\varkappa$	E	H	$t°_{E \text{ und } H}$
1·03	—	—	—	0·4068	0·1514	15
3·11	—	—	—	0·4052	0·1530	15
10·41	0·9818	1·3793	0·002020	0·4078	0·1528	19
20·25	—	—	—	0·4121	0·1485	19
30·43	0·9465	2·3171	0·000692	0·4181	0·1425	19
43·75	0·9142	2·5518	—	0·4283	0·1311	17
54·18	0·8923	2·4944	0·000366	0·4335	0·1259	17
64·95	0·8545	2·1033	0·000244	0·4330	0·1282	20
70·03	0·8357	1·8010	0·000196	0·4240	0·1366	19
73·55	0·8206	1·5620	0·000170	0·4138	0·1462	18
75·92	—	—	—	0·3972	0·1622	17

gleichen Temperatur ($t = 18°$), in der vierten spezifische Leitfähigkeiten ($t = 18°$), in der fünften EMK, in der sechsten Potentiale der Wasserstoffelektrode und in der siebenten Temperaturen, bei denen die Messungen der EMK ausgeführt wurden.

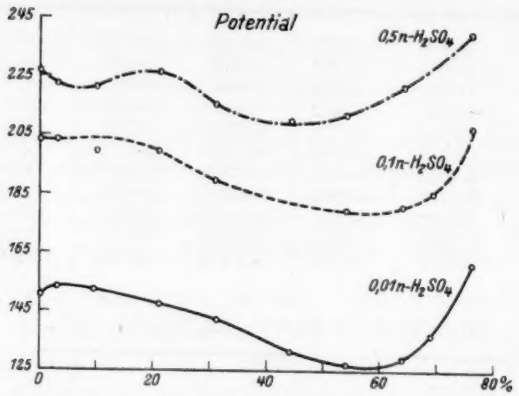


Fig. 1.

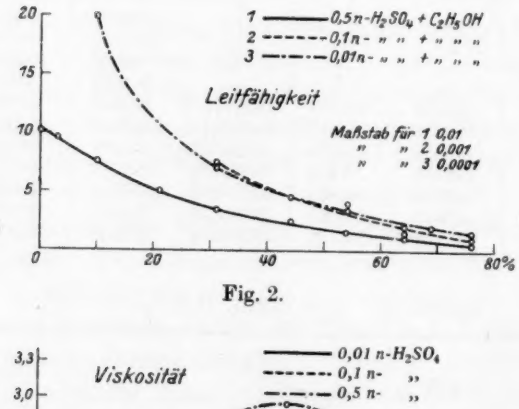


Fig. 2.

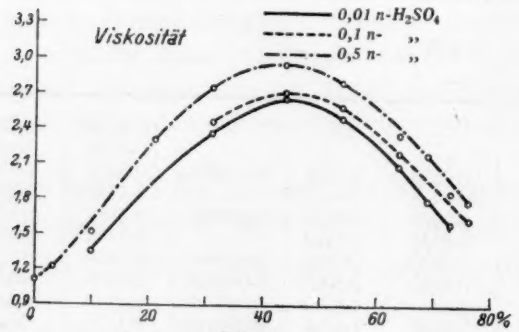


Fig. 3.

Wie man aus den Tabellen und Kurven ersehen kann, verringert sich die Aktivität der Schwefelsäure, wenn in der Lösung der Gehalt an Äthylalkohol zunimmt, passiert ein Minimum und wächst dann wieder an. In Lösungen mit einem grösseren Gehalt an Weingeist als 70% ist die Aktivität der Schwefelsäure grösser als in wässerigen Lösungen. Analoge Erscheinungen wurden von MILLET[1]) für alkoholisch-wässerige Lösungen der Salzsäure festgestellt.

Bei Feststellung der Ursachen, die die beschriebenen Erscheinungen bestimmen, muss erwähnt werden, dass das Potential der Wasserstoffelektrode zweifellos durch die Natur des Lösungsmittels[2]), die Löslichkeit des Wasserstoffs in diesem Lösungsmittel und die dielektrische Konstante des Lösungsmittels definiert wird.

In wässerigen Lösungen wird dieses Potential durch die Aktivität von hydratisierten Ionen ($H.H_2O$) und in Alkohollösungen durch die Aktivität von solvatisierten Wasserstoffionen ($H.xC_2H_5OH$) bestimmt.

Was die Löslichkeit von Wasserstoff in dem betreffenden Lösungsmittel anbetrifft, so bestimmt dieselbe das Gleichgewicht zwischen Lösung, Elektrode und Gasphase, wodurch sie auch auf das Potential einwirkt. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in alkoholisch-wässerigen Lösungen (Äthylalkohol) geht durch ein Minimum, wie die Messungen von LUBARSCH[3]) zeigen.

Alkohol bei 20° und 760 mm *Hg*.

Gewichtsproz. Alkohol:	0·00	9·09	16·67	23·08	28·57	33·33	50·00	66·67
Volumproz. Wasserstoff:	1·93	1·43	1·29	1·17	1·04	1·17	2·02	2·55

Das Durchgehen der Aktivität der Schwefelsäure in den erwähnten Lösungen durch ein Minimum befindet sich in Übereinstimmung mit dem Durchlaufen eines Minimums der Löslichkeit des Wasserstoffs.

Wenn kein Minimum für die Löslichkeit des Wasserstoffs da ist, gibt es auch kein Minimum der Säureaktivität[4]), wie die Arbeit von F. LEUTHARDT[4]) zeigt (Salzsäurelösung in Gemischen von Wasser und Glycerin).

Die dielektrische Konstante der Mischungen von Äthylalkohol und Wasser wird geringer mit der Vergrösserung des Alkoholgehalts.

---

[1]) H. MILLET, Trans. Faraday Soc. **23**, 515. 1927. [2]) Siehe R. LUTHER, Z. physikal. Chem. **19**, 540. 1896. [3]) LUBARSCH, WIED. Ann. Phys. **37**, 524. 1889. [4]) F. LEUTHARDT, Helv. chim. Acta **10**, 888. 1927.

Die Abhängigkeit zwischen dem Elektrodenpotential, der Wasserstofflöslichkeit und der dielektrischen Konstante des Lösungsmittels (der Lösung) ist ziemlich kompliziert und wird das Objekt weiterer Untersuchungen sein.

Leitfähigkeit und Viscosität der betreffenden Lösungen weisen folgendes auf:

Mit der Erhöhung des Gehalts an Weingeist wächst die Viscosität der genannten Lösungen an, passiert ein Maximum und nimmt dann ab. Die Äquivalentleitfähigkeit bei ein und derselben Konzentration von Schwefelsäure fällt bei Vergrösserung des Gehalts an Weingeist allmählich. Also nimmt die Äquivalentleitfähigkeit beim Senken der Viscositätskurve ab, d. h. die Äquivalentleitfähigkeit wird kleiner mit der Verringerung der Viscosität, in der Regel aber ist es anders: die Äquivalentleitfähigkeit wächst mit der Verringerung der Viscosität. Die Ursachen, die die Viscosität bestimmen, sind ziemlich kompliziert[1]).

Die Verkleinerung der Viscosität im Verein mit der Verringerung der Leitfähigkeit wurde aber schon früher beobachtet. Z. B. passiert die Viscosität der Lösungen von Lithiumnitrat im Gemisch von Wasser und Äthylalkohol bei Vergrösserung des Alkoholgehalts ein Maximum[2]), wobei aber die Äquivalentleitfähigkeit beständig abnimmt. Dieselbe Erscheinung findet bei Lösungen von Lithiumbromid im Gemisch von Äthylalkohol und Wasser bei Verdünnung von 2 Liter auf 10 Liter statt[3]). Bei schwächeren Lösungen besitzt die Äquivalentleitfähigkeit ein Minimum, das sich im Gebiet der starken Alkohollösungen befindet. Ähnliche Beobachtungen wurden von Goldschmidt für äthylalkoholisch-wässerige Lösungen von Salzsäure gemacht. Hier sind einige Ergebnisse angeführt (Δ = Äquivalentleitfähigkeit):

Zahl von Wassermolekeln in einem Liter Lösung[4])	0	0·028	0·05	0·1	0·2	0·5	1·0	2·0	3·0	Verdünnung
Δ	74·2	63·2	58·5	52·6	47·4	42·8	41·8	42·4	44·4	1280
	35·0	32·0	30·4	27·5	24·2	21·3	21·4	23·3	26·1	10

[1]) Siehe z. B. A. Rabinowitzsch, Negative viscosity (J. Amer. Chem. Soc. **44**, 954. 1922). [2]) John C. Evans, Physico-Chemical Tables. Griffin and Co., London. [3]) Jones, Conductivity and viscosity in mixed solvents (Carnegie Inst. publ. 1907). [4]) Goldschmidt, Z. physikal. Chem. **89**, 132. 1914.

Auch in diesem Falle ist das Minimum auf die Seite von Lösungen mit grossem Gehalt an Äthylalkohol verschoben. Die Viscosität der Alkohollösungen mit derselben Konzentration von Wasser und Salzsäure steigt aber ohne Unterbrechung[1]).

H_2O	η
0	0·01142
0·05	0·01155
0·1	0·01166
0·2	0·01187
0·3	0·01198
0·5	0·01223
1·0	0·01272
2·0	0·01355
3.0	0·1423

Danach ist das Verhältnis zwischen Leitfähigkeit und Viscosität nicht einfach. Einzelne Ursachen, die die Viscosität bestimmen, sind folgende: 1. Viscosität des Lösungsmittels, 2. Viscosität des gelösten Stoffes, 3. Solvatation des gelösten Stoffes, 4. Entstehung von komplexen Ionen und Molekeln, 5. elektrische Ionenfelder, 6. Depolymerisation des gelösten Stoffes, 7. Depolymerisation des Lösungsmittels.

Mit der Steigerung der Quantität von Alkohol in der Lösung verringert sich die dielektrische Konstante des Lösungsmittels und das erleichtert die Bildung von komplexen Molekeln und Ionen; dieser Umstand seinerseits vergrössert die Viscosität der Lösung. Auf diese Weise kann der Anstieg der Viscositätskurve erklärt werden. Das Sinken der Viscositätskurve findet auch bei wässerigen Lösungen von Äthylalkohol ohne Schwefelsäure statt. Daraus ist zu schliessen, dass die wesentliche Viscosität des Lösungsmittels (Alkohol und Wasser) die der Lösung bestimmt. Die Verkleinerung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Zunahme von Alkohol ist dahin zu deuten, dass Solvate von grösserem Umfang entstehen, und ausserdem ist hier zweifellos die elektrodynamische Beweglichkeit der Ionen in Betracht zu ziehen.

Gegenwärtig werden Untersuchungen der alkoholisch-wässerigen Lösungen der Schwefelsäure ebenso wie der Sulfosäuren und anderer organischer Säuren in verschiedenen Gemischen von Lösungsmitteln ausgeführt. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, ein Verhältnis zwischen der EMK der Wasserstoffelektrode, der Leitfähigkeit und der Viscosität aufzudecken.

---

[1]) Goldschmidt und H. Aarflot, Z. physikal. Chem. **122**, 371. 1926.

Folgerungen.

1. Es wurden Potentiale der Wasserstoffelektrode in Lösungen von Schwefelsäure (0·5, 0·1, 0·01 norm.) im Gemisch von Lösungsmitteln (Äthylalkohol und Wasser) gemessen.

2. Die Aktivität der Schwefelsäure in alkoholisch-wässerigen Lösungen geht durch ein Minimum. In Gegenwart von 70% und mehr Weingeist ist die Aktivität der Schwefelsäure höher als in wässeriger Lösung.

3. Es wurden die Leitfähigkeit und Viscosität der Schwefelsäurelösungen in alkoholisch-wässerigen Gemischen bestimmt. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Vergrösserung des Gehalts an Alkohol ab. Die Viscosität passiert ein Minimum.

4. Die Verringerung der Viscosität in den untersuchten Lösungen bewegt sich parallel zu der Verringerung der Leitfähigkeit. Auf diese Weise ist die Abnahme der Viscosität nicht immer von einer Vergrösserung der Leitfähigkeit begleitet.

5. Die in Punkt 4 beschriebene Erscheinung kommt auch bei anderen Lösungen vor: Lithiumbromid und Lithiumnitrat in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser.

6. Die Viscosität der Lösung wird augenscheinlich durch etwas andere Ursachen bestimmt als durch die Reibung der Ionen bei den Leitfähigkeitserscheinungen.

Moskau, Wissenschaftl. Chem. Institut an der I. Moskauer Staatsuniversität
und Chem. Laboratorium der J. M. Swerdloff-Universität.
20. September 1929.

Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden.

Von

B. Bružs.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 29.)

Es wird an arbeitenden Elektroden ein für einen bestimmten Elektrodenprozess charakteristischer Temperatureffekt gefunden und ein Vorschlag gemacht, ihn zur Messung der Entropieänderungen an Einzelelektroden zu verwerten.

Bekanntlich ist die Messung der EMK eines reversiblen galvanischen Elements gleichbedeutend mit der Messung der freien Energie ($\Delta F = -n\mathfrak{F}E$) der entsprechenden chemischen Reaktion, und die Messung der EMK eines Elements bei zwei Temperaturen $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ gleichbedeutend mit der Messung der Wärmetönung der Reaktion ($-\Delta H$):

$$\Delta H = -n\mathfrak{F}\left(E - T\frac{\partial E}{\partial T}\right). \tag{1}$$

Hierbei ist die erstgenannte Tatsache insofern von besonderer Bedeutung, als sie vielleicht die exakteste Methode der Bestimmung der freien Energie chemischer Reaktionen darstellt. Die zweite Tatsache hat dann den Wert, dass sie durch Vergleich mit calorimetrischen Daten eine Kontrollmöglichkeit der postulierten elektromotorisch wirksamen Reaktion darstellt.

Ferner ist von Wichtigkeit die kinetische Interpretation der Elektrodenprozesse. Ein galvanisches Element stellt nämlich die Aufspaltung der chemischen Reaktion in zwei örtlich getrennte Elektronenprozesse dar; schematisch z. B. $Cd + 2Hg^{+} = Cd^{++} + 2Hg$ in

$$Cd = Cd^{++} + 2e, \tag{2}$$

$$Hg = Hg^{+} + e. \tag{3}$$

Diese kinetische Interpretation wird dadurch gestützt, dass sich tatsächlich aus der Messung zweier Paare von Elektroden die EMK des dritten Paares voraussagen lässt. Dieser Gedankengang liegt bekanntlich der Aufstellung von Normalpotentialtabellen zugrunde, wobei aber noch eins der Normalpotentiale unabhängig bestimmt oder festgelegt werden muss. Die Festsetzung ist z. B.

$$H_{2\,(1\,\mathrm{Atm})} = 2H^{+}_{(1\,\mathrm{norm})} + 2e \quad \Delta F = 0. \tag{4}$$

Man ist sich dabei immer dessen bewusst, dass Ausdrücke wie (2), (3) oder (4) sich nicht auf den gewöhnlichen Elektronenverlust beziehen, der ja aus spektroskopischen und Elektronenstossversuchen im allgemeinen bekannt ist, sondern noch Prozesse von der Art

$$Cd_{\text{met}} = Cd_{\text{Gas}} \tag{5}$$

$$Cd^{++} + \text{aq} = Cd^{++}_{(n\ \text{norm})} \tag{6}$$

mit einbegreifen.

Diese letzteren sind es in der Hauptsache, die die Abweichung der freien Energie von der Wärmetönung verursachen. Der Kompliziertheit dieser Prozesse ist es auch zuzuschreiben, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, parallel zu einer Tabelle der Normalpotentiale auch eine Tabelle der Temperaturkoeffizienten der Normalpotentiale aufzustellen.

Eine solche Tabelle würde ja auf Grund der Beziehung

$$n\mathfrak{F}\frac{\partial E}{\partial T} = \Delta S$$

die Entropieänderung des Elektrodenprozesses darstellen und durch Benutzung von (1) auch ΔH zu berechnen erlauben. Nun ist die Messung der Temperaturkoeffizienten der EMK einer Einzelelektrode, sogar wenn die Annahme gemacht wird, dass für (4) auch

$$\Delta H = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial T} = 0 \tag{7}$$

gilt (um gleichtemperierte Elemente zu messen), immerhin noch sehr schwierig.

Leichter und aussichtsreicher erscheint es, die Grösse $n\mathfrak{F}T\frac{\partial E}{\partial T}$ zu messen, sie stellt ja die latente Wärme des Elektrodenprozesses dar und sollte der direkten calorimetrischen Messung zugänglich sein, ebenso wie z. B. die latente Verdampfungswärme. Bei Stromschluss (bei möglichst reversiblen Umständen) sollte sich diese latente Wärme direkt in Form eines Temperatureffekts an den Elektroden manifestieren. Da wir es aber hier mit einer Oberflächenreaktion zu tun haben, müsste auch die Calorimetrie eine Art Oberflächencalorimetrie darstellen. Man muss sich dies so vorstellen, dass durch geeignete Eichung der Temperatureffekt der Elektrode auf Calorien umgerechnet werden kann. Wenn diese Eichung gelingen sollte, wäre auch eine Annahme wie (7) unnötig. Ohne Eichung dagegen liesse sich eine Tabelle relativer latenter Wärmen aufstellen durch Annahme (7) und Vergleich der Temperatureffekte von arbeitenden Elektroden

gegenüber einer arbeitenden Wasserstoffelektrode; mit anderen Worten: durch Messung der Temperaturdifferenz (Grad/Faraday) gleichgrosser Elektroden.

Die ersten Versuche in dieser Richtung sind zwar noch weit von ihrem Ziele entfernt, sie bestätigen aber die Aussicht auf Ausarbeitung einer Oberflächencalorimetrie und sie haben auch den direkten Wert, dass sie zur Beleuchtung der Kinetik von Elektrodenprozessen beitragen, und es scheint zweckmässig, vorerst diese zu untersuchen.

1. Apparatur.

Da die elektrischen Messapparate schon minimale stoffliche Umwandlungen zu bestimmen erlauben und da es ja auch von besonderer Bedeutung ist, kleine Umwandlungen vorzunehmen, um die Prozesse möglichst reversibel zu leiten, muss man mit extrem kleinen Temperatureffekten operieren. Dazu eignet sich als Differentialmethode die Messung mit Thermoelementen ausgezeichnet. Der Hauptteil des Apparats (Fig. 1), die Thermobatterie (*a*), bestehend aus 350 in Serie geschalteten *Cu*-Konstantan-Elementen (Durchmesser 0·1 mm, Länge 1 cm), wurde in Form eines Bandes aufgebaut, so dass an die eine Seite des Bandes die „warmen", an die andere Seite die „kalten" Lötstellen kamen. Dieses Band wurde dann auf ein kleines Klötzchen (induktionsfrei) gewickelt, so dass die Thermobatterie nun die Form einer Platte annahm; die eine Oberfläche enthielt alle „kalten", die andere alle „warmen" Lötstellen. Um die Platte hart zu machen, wurde sie mit geschmolzenem Schellack getränkt. Sie wurde dann weiter an den Oberflächen abpoliert, so dass alle Lötstellen gleichmässig auf die Oberfläche kamen. Die zwei Ableitungsdrähte (*b*) mündeten auf dem Rande der Platte. Diese Platte (Thermobatterie) diente nun zugleich als Unterlage für zwei Elektroden (c_1, c_2). Durch eine mit Durofix getränkte Schicht von Papier (*d*) getrennt, wurde auf beide Oberflächen der Thermobatterie je eine runde, die ganze Oberfläche bedeckende Nickelelektrode (*c*) geklebt. Hierdurch waren die Rückseiten der Elektroden von den entsprechenden Lötstellen elektrisch isoliert, zugleich aber in möglichst gutem thermischem Kontakt mit ihnen. Die Zuleitungsdrähte der Elektroden (*e*) wurden auch

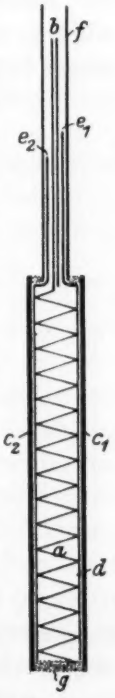


Fig. 1.

von dem Rande der Platte, untereinander isoliert, durch ein mit Picein aufgeklebtes Glasrohr abgeführt (*f*). Eine Schicht Durofix (*g*) schützte die Seiten der Platten gegen Einwirkungen des Elektrolyten. Die Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden wurde als Strom an einem Galvanometer gemessen. Die unten angegebenen Galvanometerausschläge stellen also Temperaturdifferenzen zwischen beiden Elektroden dar, dabei ist die Einheit (1 cm Ausschlag) rechnerisch zu etwa 10^{-3} Grad bestimmt. Die elektrodenbedeckte Thermobatterie befand sich in einem Batterieglas zwischen zwei gleichen Rührern. Alle Messungen sind bei Zimmertemperatur ausgeführt.

2. Versuche an *Ni*-Elektroden.

Normale Lösungen von Nickelsalzen, die anfangs angewandt wurden, erwiesen sich als ungeeignet. Die Anode bedeckte sich mit einem hellgrünen Niederschlag. Es konnte eine Erwärmung der Anode

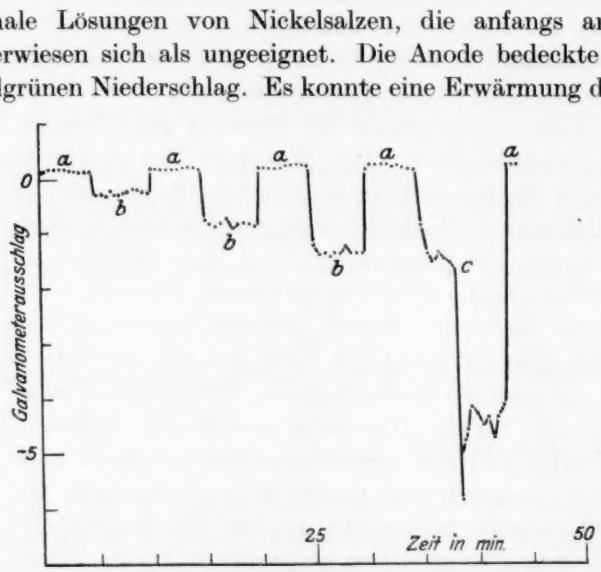


Fig. 2.

festgestellt werden, aber die Resultate zeigten Schwankungen, darum wurde ein Elektrolyt von folgender Zusammensetzung gewählt: $^1/_{10}$ norm $NiSO_4$, $^1/_{10}$ norm. $(NH_4)_2SO_4$ mit Citronensäure angesäuert.

Die Resultate sollen an Hand von Fig. 2 erläutert werden. Die Abszisse stellt die Zeit, die Ordinate die Galvanometerausschläge dar. Einer Erniedrigung des Ausschlags entspricht eine Erwärmung der Anode. Die Kurvenstücke *a*, *a* geben die Temperaturdifferenz der stromlosen Elektroden. Wie man sieht, ändert sich diese mit der Zeit

kaum merkbar und stellt sich wieder ein, wenn der Strom unterbrochen wird; die Kurvenstücke *b*, *b* stellen die Temperaturdifferenzen bei Stromschluss dar. Wie man sieht, erwärmt sich die Anode in allen Fällen und dabei wächst die Grösse des Ausschlags mit zunehmender Stromdichte.

Bei Erhöhung der Stromdichte über 2·4 Milliamp./cm² sieht man ein verändertes Bild (*c*). Anfangs findet man eine mit der Zeit unveränderliche Temperaturdifferenz, die einer bei dieser Stromdichte zu erwartenden entspricht, diese erfährt dann aber recht plötzlich eine Zunahme, die dann ein wenig zurückgeht, um dann auf einem neuen konstanten Niveau zu bleiben. Dieser Sprung in der Temperatur liess sich leicht aufklären, er entspricht genau dem Anfang einer Sauerstoffausscheidung. Einem neuen Elektrodenprozess entspricht eine neue stationäre Temperatureinstellung. Diese Sauerstoffausscheidung ist, wie es sich weiter herausstellte, nicht an eine bestimmte Stromdichte gebunden, sie wird aber immer von einem Temperatursprung begleitet.

Was die Abhängigkeit der Temperaturerhöhung der Anode von der Stromdichte anbetrifft, so liess sich übereinstimmend feststellen, dass erstere ganz linear mit der Stromdichte zunimmt, und man findet, dass $\frac{dT}{da} = 8{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ Grad/Milliamp./cm² ist. Für die Sauerstoffabscheidung ist der entsprechende Wert gleich $18 \cdot 10^{-4}$. Es bleibt hierbei die Apparaturkonstante unbestimmt.

Soweit die Resultate der Temperatureffekte. Gleichzeitig liessen sich noch folgende Beobachtungen machen. Wenn die frisch abgeschmirgelten Elektroden in den Elektrolyten gesetzt werden, besteht eine recht geringe EMK zwischen beiden. Wenn nun nach einem kurzen Stromschluss (2 Milliamp./cm² für die Dauer von 5 Minuten) die Elektroden durch ein Milliamperemeter geschlossen bleiben, stellt sich ein kurzer Polarisationsstrom ein, dem aber bald darauf ein Eigenstrom folgt, d. h. auch ohne äussere EMK bleibt die Anode positiv — der primäre Stromschluss hat einen Strom in derselben Richtung induziert. Dieser Befund wird sich wohl so deuten lassen, dass man annimmt, der primäre Strom rauhe die Oberfläche der Anode auf und zerstöre das reguläre Gitter; die lockeren zurückbleibenden Gittersteine haben dann einen erhöhten Lösungsdruck im Vergleich zu vollständig gebundenen Gittersteinen. Der Vorgang stellt sich auch in einen deutlichen Zusammenhang mit der Sauerstoffabscheidung. Eine

wenig aufgerauhte Anode entwickelt keinen Sauerstoff. Mit der Auflockerung aber steigt die Aktivität (Adsorptionsfähigkeit für OH?) und wenn genügend aufgerauhte Stellen vorhanden sind, ist die „Überspannung" des Sauerstoffs so heruntergedrückt, dass er sich ausscheidet. Die unter Strom stehende Oberfläche muss sich dabei vermindern (durch adsorbierte und reagierende $4OH = 2H_2O + O_2$?), denn die Spannung steigt bei sogar abnehmender Stromdichte (stromliefernde Potentiometereinstellung wird nicht geändert).

Diese Versuche wurden des öfteren wiederholt und gaben übereinstimmende Resultate. Bei wenig angegriffenen Anoden wird Sauerstoff auch bei höheren Stromdichten (3 Milliamp./cm^2) nicht entwickelt, bis sich die Oberfläche aufrauht.

Eine Komplikation entsteht, wenn die Elektroden längere Zeit an der Luft gestanden haben, dann treten Unregelmässigkeiten auf, die adsorbiertem Sauerstoff zugeschrieben werden müssen. Nach einem längeren Versuch dagegen müssen die Elektroden abgeschmirgelt werden, denn die aufgerauhte Anode überdeckt sich mit einer dunklen oxydischen Schicht, die die Prozesse kompliziert.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode der Oberflächencalorimetrie vorgeschlagen, die Entropieänderungen einzelner Elektrodenprozesse analog den Änderungen der freien Energie (EMK) zu messen erlauben würde.

Am Beispiel von Nickelelektroden wird gezeigt, dass mit Elektrodenprozessen ganz charakteristische Temperatureffekte verbunden sind.

Es werden chemisch induzierte Ströme gefunden, die sich durch Beschädigung des Gitters erklären lassen. Diese Beschädigung äussert sich auch in einer erhöhten Aktivität gegenüber Sauerstoff.

Riga, Physikal.-chem. Laboratorium d. Lettländischen Universität.

Zur Thermochemie des Chlors und der unterchlorigen Säure.

Von

W. A. Roth.

(Eingegangen am 1. 11. 29.)

Neuere thermochemische Messungen an Cl_2O und $HOCl$ veranlassten mich, die Hydrolyse des Chlors (und Broms) in verdünnten wässerigen Lösungen an der Hand von älteren Versuchsreihen genauer zu studieren. — Die Lösungswärme von Chlorgas in Wasser ohne Hydrolyse ist nur ungenau bekannt. — Das Verhältnis von $HOCl$ zu Cl_2O in wässerigen Lösungen lässt sich aus Ausschüttelungsversuchen bei 0° und Verdünnungswärmen bei 19° mit genügender thermodynamischer Übereinstimmung ableiten; der hohen Hydratationskonstante (etwa 115 bei 19°) entspricht die recht hohe Hydratationswärme von etwa + 8·0 kcal für Cl_2O, aq + H_2O = 2 $HOCl$, aq.

Die interessanten Messungen von B. Neumann und G. Müller[1]) über unterchlorige Säure und deren Salze, aus denen Daten für die Hydrolysierungswärme des gasförmigen Chlors folgen, geben mir Veranlassung zu einigen Bemerkungen und zur Veröffentlichung einiger älterer Messungen über die Hydrolyse des Chlors und des Broms, die bisher nur im Landolt-Börnstein kurz erwähnt sind. Es handelt sich um eine unter meiner Leitung von E. Salzmann 1923 angefertigte Braunschweiger Dissertation.

Über die Hydrolyse von gelöstem Chlor (unter Ausschluss von Lichtreaktionen) sind wir durch die klassische Arbeit von Jakowkin[2]) vollkommen unterrichtet. Dieser Forscher leitete den Hydrolysengrad namentlich aus dem Leitvermögen und dem Verteilungsverhältnis zwischen Wasser (bzw. wässerigen Lösungen aller Art) und Tetrachlorkohlenstoff ab. Eine dritte Methode, die prinzipiell die einfachste und voraussetzungsloseste ist, nämlich die Kryoskopie, lehnte Jakowkin und gleich ihm Abegg als zu ungenau ab. Seit man nach Richards, Prytz u. a. so vorgeht, dass man die Lösung analysiert, die bei konstanter Temperatur mit einer grossen Menge Eis im Gleichgewicht ist, kann man wesentlich genauer arbeiten, und der Versuch erschien aussichtsreich, die Hydrolyse von Chlor und Brom aus Gefrierpunktserniedrigungen abzuleiten. Hier geht in die Rechnung keine andere Konstante ein, als die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des

[1]) B. Neumann und G. Müller, Z. anorgan. Chem. **182**, 235. 1929 und nachfolgende Berichtigung. [2]) Jakowkin, Z. physikal. Chem. **29**, 613. 1899.

Wassers, und diese Grösse ist theoretisch und experimentell in vollkommener Übereinstimmung zu 1·861° gefunden und genauer bekannt, als die Grenzleitvermögen von *HCl* und als der Verteilungskoeffizient des nichthydrolysierten Chlors.

Wir hatten so guten Erfolg, dass ich die Aufgabe seitdem öfters von fortgeschrittenen Praktikanten habe ausführen lassen, als ein lehrreiches Beispiel für Zusammenhänge und das Ineinandergreifen von verschiedenen Messmethoden[1]). Voraussetzung ist die Verwendung eines auf Gradwert und Kaliberfehler gut geeichten BECKMANN-Thermometers, ferner die Gegenwart von viel reinem Eis und Vorsicht bei der Probeentnahme für die Analysen, so dass kein Chlor (oder Brom) entweicht. Am besten arbeitet man in einem auf etwa 0° temperierten Raum, dann fallen alle Korrekturen fort und man kann fast auf 0·0005° genau messen. Wie sicher die Methode ist, zeigen die folgenden Zahlen. Da 1 Mol Chlor in drei Bruchstücke zerfällt (*H*-Ion, *Cl*-Ion und nichtdissoziiertes *HOCl*), ergibt sich der Hydrolysengrad aus dem VAN 'T HOFFschen Faktor i zu $\frac{(i-1)}{2}$. Die untersuchten Lösungen waren so verdünnt, dass man die Gefrierpunktserniedrigung wohl ohne weiteres der Gesamtkonzentration der Lösung proportional setzen kann.

Tabelle 1.

Gefrierpunktserniedrigung in Grad	Mole Gesamtchlor in 1000 g Wasser	Molekulare Erniedrigung in Grad	i	Hydrolysengrad	Hydrolysenkonstante
$0{\cdot}241_0$	0·0845	$2{\cdot}85_2$	$1{\cdot}53_3$	$0{\cdot}26_5$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
$0{\cdot}206_0$	0·07135	$2{\cdot}89_1$	$1{\cdot}55_3$	$0{\cdot}27_5$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$
$0{\cdot}158_0$	0·05015	$3{\cdot}15_1$	$1{\cdot}69_3$	$0{\cdot}34_7$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
$0{\cdot}115_0$	0·0327	$3{\cdot}52_7$	1·89	$0{\cdot}44_5$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$
$0{\cdot}063_5$	0·01627	$3{\cdot}90_3$	2·10	0·55	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$

Die Daten sind bis auf die erste Reihe das Mittel aus je zwei eng benachbarten Konzentrationen. Bis auf die verdünnteste Lösung stimmen die Hydrolysenkonstanten gut überein. Das Mittel ist $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$, oder, wenn man die Zahl für konzentriertere Lösungen (prozentual genauer gemessene Erniedrigungen) etwas höher bewertet, 1·5 bis $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$, während JAKOWKIN nach komplizierteren Methoden $1{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$ fand. Würde man mit Thermoelementen kryoskopieren, so würde man voraussichtlich eine noch bessere Übereinstimmung finden.

[1]) W. A. ROTH, Physikalisch-chemische Übungen, 4. Aufl., S. 155. Leipzig 1927.

Als wir die gleiche Methode auf Bromlösungen anwandten, reichte die Genauigkeit der Messung nur aus, um die Grössenordnung der Konstanten festzustellen; denn in dem Bereich, wo die Resultate am sichersten sind, bei 0·1° bis 0·2° Erniedrigung, sind die Abweichungen des i von Eins, die mit der dritten Potenz in die Rechnung eingehen, zu klein. Ich gebe die Mittel aus je zwei benachbarten Werten wieder.

Tabelle 2.

Gefrierpunktserniedrigung in Grad	Mole Gesamtbrom in 100 g Wasser	Molekulare Erniedrigung in Grad	i	Hydrolysengrad	Hydrolysenkonstante
$0{\cdot}299_5$	0·1603	1·863	1·004	0·002	$0{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$
$0{\cdot}278_0$	0·1488	1·868	1·004	0·002	$0{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$
$0{\cdot}225_0$	0·1202	$1{\cdot}87_2$	1·006	0·003	$0{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$
$0{\cdot}131_0$	0·0694	$1{\cdot}88_8$	$1{\cdot}01_4$	0·007	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$
$0{\cdot}062_5$	0·0330	$1{\cdot}89_4$	$1{\cdot}01_8$	0·009	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-9}$
$0{\cdot}035_5$	0·01830	1·94	$1{\cdot}04_2$	0·021	$3 \cdot 10^{-9}$
$0{\cdot}016_0$	0·00798	2·00	$1{\cdot}07_3$	0·038	$5{\cdot}_5 \cdot 10^{-9}$

Die aus Leitvermögen abgeleiteten Konstanten waren etwas höher, wahrscheinlich weil die, wenn auch schwache Platinierung der Elektroden die Bildung von $HBrO_3$ begünstigt; die Grössenordnung von 10^{-9} war die gleiche. Die „Konstanten" nahmen mit steigender Verdünnung ab. Bei höheren Temperaturen waren sie deutlich grösser, aber änderten sich ebenfalls regelmässig. Man konnte nur schliessen, dass der Hydrolyse eine merkliche Wärmebindung entspricht; die aus Thomsens Zahlen folgende Wärmetönung von etwa —14 kcal war nicht abzuleiten. Die Beständigkeit der Säuren nimmt in der Reihenfolge $HOCl$, $HOBr$, HOJ ab, so dass man nur beim Chlor eine bei Lichtausschluss ziemlich glatt verlaufende Reaktion erhält. Auf die ausführlichen kinetischen Arbeiten der Wiener Schule sei hingewiesen.

Für gelöstes Chlor konnte Jakowkin die Wärmetönung der vollständigen Hydrolyse recht genau aus dem Temperaturgang der Konstanten ableiten: er fand bei etwa 18° für den Umsatz Cl_2, aq $+H_2O$ $= H^{\cdot} + Cl' + HOCl$, aq — 6·3 kcal. Diesen Wert möchte ich mit Neumann und Müllers revidierten Resultaten kombinieren. Sie geben für die Reaktion $(Cl_2) + H_2O + \text{aq} = H^{\cdot} + Cl' + HOCl$, aq, d. h. die vollständige Hydrolyse des gasförmigen Chlors, +0·22 kcal an. Also ist die Lösungswärme von 1 Mol Chlorgas zu nichthydrolysiertem Cl_2, aq $+6{\cdot}3 + 0{\cdot}22 = +6{\cdot}5_2$ kcal. Die von Berthelot angegebenen Lösungswärmen von gasförmigem Chlor in Wasser[1]) (17°) schwanken

[1]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) **5**, 318. 1875.

stark, nehmen aber im ganzen wegen der wachsenden Hydrolyse mit steigender Verdünnung ab. Lässt man einen ganz herausfallenden Wert fort, mittelt benachbarte Zahlen und korrigiert nach JAKOWKIN für den Hydrolysengrad, so erhält man: +7·07 kcal (0·0245 norm.), +6·63 (0·070 norm.), +7·12 (0·0963 norm.); das Mittel ist +6·93 kcal, also etwas höher als nach NEUMANN-MÜLLER-JAKOWKIN. Aus der Absorption in Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen, also bei Ausschluss von Hydrolyse, berechnet JAKOWKIN +6·6 kcal. THOMSEN gibt für 1 Mol Chlor in 1000 Molen Wasser, also für eine $^1/_{18}$ norm. Lösung, bei 18° +4·87 kcal an; der Hydrolysengrad ist nach JAKOWKIN 0·405, so dass $4{\cdot}87 + 0{\cdot}405 \cdot 6{\cdot}3 = +7{\cdot}42$ kcal resultieren. Auf eine Angabe von BARKER[1]), die zu einem noch etwas höheren Wert führt, lege ich wenig Gewicht, da die Zahl durch Kombination von einem eigenen Versuch und einem von THOMSEN indirekt abgeleitet ist. BERTHELOT[2]) fand für die Lösung von Chlorgas in Salzsäure bei 12° +9·4 kcal; da die Salzsäure aber 6 norm. war, wird die Lösungswärme durch Bildung von HCl_3 zu hoch ausgefallen sein. Die verwendbaren Werte schwanken also zwischen $+6{\cdot}5_2$ und $7{\cdot}4_2$ kcal; das Mittel ist +6·9 kcal bei 18°. Neue Versuche sind in Vorbereitung, da wir für die Bildungswärme von verdünnter Schwefelsäure (nach THOMSEN aus SO_2, aq + Cl_2, aq + $H_2O = H_2SO_4$, aq + $2HCl$, aq) und andere Umsetzungen die genaue Lösungswärme von Chlor in Wasser benötigen.

Von grossem Interesse sind NEUMANN und MÜLLERS Angaben über die Verdünnungswärme von *HOCl*-Lösungen. Da die Neutralisationswärme mit verdünnten starken Basen +10·08 kcal ist, müssen für die vollständige Dissoziation von 1 Mol *HOCl* 3·59 kcal aufgewendet werden. Die Verdünnungswärme sollte also stets negativ sein. Sie ist aber mit steigender Konzentration sehr stark ansteigend positiv. NEUMANN und MÜLLER erklären die Tatsache damit ganz richtig, dass in den konzentrierteren Lösungen neben *HOCl* auch Cl_2O vorhanden ist, wie ST. GOLDSCHMIDT 1919 direkt nachgewiesen hat[3]). Man misst bei der Verdünnung Hydratationswärme—Dissoziationswärme. Da die Versuche von NEUMANN und MÜLLER thermochemisch und analytisch sehr zuverlässig erscheinen, habe ich versucht, aus den Verdünnungswärmen von mässig konzentrierten Lösungen einerseits die Hydratationskonstante, andererseits die Hydratationswärme abzuleiten; und das gelang, allerdings mit etwas mühsamer Rechnerei.

[1]) BARKER, Z. physikal. Chem. **38**, 632. 1901. [2]) BERTHELOT, C. r. **91**, 191. 1880. [3]) ST. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 753. 1919.

Über das Verhältnis von $HOCl$ und Cl_2O in wässerigen Lösungen liegt meines Wissens nur eine einzige quantitative Messungsreihe vor: die erwähnte von ST. GOLDSCHMIDT, der wässerige Lösungen bei 0° mit Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelte und aus der in das CCl_4 gehenden Menge Cl_2O auf eine sehr weitgehende Hydratation schloss. Qualitativ ist der Schluss richtig, aber die Berechnungsweise von GOLDSCHMIDT erweckt mathematische Bedenken, da er die beiden Unbekannten, Verteilungskonstante und Hydratationskonstante, aus zwei Versuchen ableitete, die mit fast gleich konzentrierten Lösungen angestellt waren. Ich habe die gesamten Versuchsreihen, mit Ausnahme eines ganz herausfallenden, auch von GOLDSCHMIDT nicht berücksichtigten Versuchs, einer Ausgleichsrechnung unterworfen und finde erheblich kleinere Konstanten. Das Verteilungsverhältnis von Cl_2O in CCl_4 und H_2O ist nicht 8:1, sondern nur 2·22:1, und die Hydratationskonstante $[HOCl]^2:[Cl_2O]$ ist nicht 1040, sondern nur 282. Wie gut sich die Versuche mit dem Verteilungskoeffizienten 0·45 (Wasser gegen CCl_4) darstellen lassen, zeigt folgende Tabelle 3, wobei zu bemerken ist, dass sich das einfache Massenwirkungsgesetz unter Annahme einer konstanten Wassermenge auf die konzentrierteste Lösung wohl kaum mehr wird anwenden lassen.

Tabelle 3.

Mole $Cl_2O + HOCl$ im Liter wässeriger Lösung	Mole Cl_2O im Liter CCl_4-Lösung	Mole Cl_2O im Liter wässeriger Lösung	$\frac{[HOCl]^2}{[Cl_2O]}$
4·8115	0·1803 · 0·45 =	0·0815	(269)
3·6150	0·0975 · 0·45 =	0·0440	283
3·5950	0·0950 · 0·45 =	0·0428	288
1·8357	0·0257 · 0·45 =	0·0116	283
1·7580	0·0237 · 0·45 =	0·0108	279
0·9164	0·00665 · 0·45 =	0·0030	276
			Mittel: 282 ± 2

Mit dieser Hydratationskonstante ist folgende Tabelle 4 berechnet.

Bei der Versuchstemperatur von NEUMANN-MÜLLER (etwa 19°) ist die Konstante, der grossen positiven Wärmetönung der Hydratation entsprechend, merklich kleiner. Da aber die Wärmetönung der Hydratation nicht bekannt ist, sondern erst aus den Verdünnungswärmen abgeleitet werden muss, ist man auf Probieren, auf allmähliche Annäherung angewiesen. Zuerst aber mussten die Normalitäten von NEUMANN-MÜLLERS Ausgangs- und Endlösungen berechnet werden,

Tabelle 4.

Gesamtkonzentration an $HOCl$ und Cl_2O	Konzentration an Cl_2O	Prozent $HOCl$ nicht hydratisiert bei 0°
4·0 norm.	0·0536	2·68
3·0 „	0·0306	2·04
2·0 „	0·0138	1·38
1·0 „	0·0035	0·70
0·5 „	0·00088	0·352
0·2 „	0·000141	0·142
0·1 „	0·000354	0·0708
0·05 „	0·00000886	0·0354

um die Korrektur für die Dissoziationswärme anbringen zu können. Die allerverdünntesten Lösungen liess ich fort, weil dort die Temperaturerhöhungen so klein sind, dass die Verdünnungswärmen (— Dissoziationswärmen) unsicher sind, die allerkonzentriertesten Lösungen liess ich aus einem anderen Grunde fort: erstens sind die Konzentrationen so hoch, dass man das einfache Massenwirkungsgesetz (namentlich mit Konstantsetzung der Wassermenge) sicher nicht mehr anwenden darf, zweitens war die aus NEUMANN-MÜLLERS Angaben zu berechnende Gewichtsnormalität nicht in Volumnormalität, auf die sich die Dissoziationskonstanten und GOLDSCHMIDTS Versuche beziehen, umzurechnen. Sieben Lösungen blieben für die Rechnung übrig. Als Dissoziationskonstante nahm ich $6{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$ an, aus Leitvermögenswerten (JAKOWKIN) und aus dem Hydrolysengrad (NOYES und WILSON) abgeleitet[1]). Die Angaben schwanken stark, doch glaube ich nicht, dass die Unsicherheit meiner Rechnung dadurch viel grösser wird. Die Korrektur ist ausser bei den verdünntesten Ausgangslösungen nicht gross. Zur Berechnung genügte hier der Rechenschieber.

Alsdann wurde eine Hydratationskonstante (wesentlich kleiner als die für 0°, 282) angenommen, mit ihr die Hydratation in den Ausgangs- und Endlösungen berechnet und die Hydratationswärme aus dieser Zunahme der Hydratation und der korrigierten Verdünnungswärme abgeleitet. Das Mittel wurde in die Formel

$$d \ln K = -(T_2 - T_1) \cdot \frac{Q}{R T_1 \cdot T_2}$$

eingesetzt und so eine zweite Annäherung gefunden.

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Erg.-Bd. I.

Das Kriterium war, ob sich in dem günstigsten Konzentrationsbereich mit Hilfe der gewählten Massenwirkungskonstanten halbwegs konstante Hydratationswärmen ergaben. Das war der Fall; alsdann ergab sich die Frage, mit welcher Konstante die Streuung der Hydratationswärmen am kleinsten wird. Stimmt dieser günstigste Wert von K mit dem aus der Verteilung bei 0° und der zugehörigen optimalen Hydratationswärme abgeleiteten ungefähr zusammen, so waren zwei ganz verschiedenartige, um mehr als 10 Jahre auseinanderliegende Versuchsreihen durch Ausgleichsrechnung mit Erfolg kombiniert und man hatte zwei interessante Daten über $HOCl$, aq bzw. Cl_2O durch mathematische Analyse indirekt gewonnen. Und diese Übereinstimmung ergab sich in der Tat befriedigend.

Nach den ersten Rechnungen, die nach beiden Seiten über das Ziel hinausschossen, aber durch konsequente Mittelung der Werte bald zu den richtigen Grössen von K und Q führten, ergab sich (bei genauer Rechnung mit der Maschine [Nova Brunsvigae]), dass man am wenigsten Streuung in den Hydratationswärmen erhielt, wenn man K (für 19°) gleich 120 setzte. Alsdann ergab sich für die Reaktion Cl_2O, aq $+H_2O = 2HOCl$, aq die Wärmetönung $8{\cdot}34 \pm 0{\cdot}03$ kcal. Hierzu ist zu bemerken, dass die „Unsicherheit" unter gleicher Wertung der Einzelzahlen, also rein arithmetisch abgeleitet wurde. An sich mögen die aus den konzentrierteren Lösungen abgeleiteten Daten thermochemisch sicherer sein, aber sie sind wegen der hohen Konzentration thermodynamisch unsicher; bei den aus verdünnteren Lösungen abgeleiteten Zahlen ist es umgekehrt.

Mit $K = 115$ war die Übereinstimmung der Q-Werte nicht wesentlich schlechter: $Q = 8{\cdot}02 \pm 0{\cdot}04$ kcal. Setzt man die für 19° abgeleitete optimale Wärmetönung von 8·34 kcal auch für das ganze Intervall von 0° bis 19° als konstant, was kaum stimmen dürfte, so erhält man aus der Reaktionsisochore, ausgehend von dem auf ganz andere Weise abgeleiteten Wert 282 für 0°, $K_{19°} = 104$. Umgekehrt würde man aus den beiden optimalen Hydratationskonstanten 282 und 120 eine Wärmetönung von 7·13 statt 8·34 kcal erhalten. Wenn man bedenkt, dass die eine Konstante auf Umwegen aus sehr kleinen Wärmetönungen in zum Teil recht konzentrierten Lösungen, die andere aus Ausschüttelungsversuchen abgeleitet ist und das Gleichgewicht beide Male sehr nach der Seite des $HOCl$, aq verschoben ist, muss man mit dieser Übereinstimmung zufrieden sein. Eine Massenwirkungskonstante von etwa 115 bei 19°

mit einer Hydratationswärme von rund + 8·0 kcal wird der Wahrheit ziemlich nahe kommen.

Der für eine Umsetzung in Lösung ohne Fällung recht grossen Wärmetönung entspricht, wie zu erwarten, eine sehr starke Verschiebung des Gleichgewichts nach der Hydratseite. Eine andere Hydratationswärme innerhalb einer Lösung, die man zum Vergleich heranziehen könnte, ist mir nicht bekannt.

Tabelle 5.

Nr.	Mole H_2O pro Mol $HOCl$ (+ Cl_2O) vor der Verdünnung	nach der Verdünnung	Gewichtsnormalität vor der Verdünnung	nach der Verdünnung	Dissoziationsgrad vorher	nachher	Entspricht Dissoziationswärme
1	8·64	283·4	6·42	0·195	0·00031	0·00175	— 5·2 cal/Mol
2	9·43	302·8	5·89	0·183	0·00032	0·00181	— 5·3 „
3	12·6	381·3	4·40	0·146	0·00037	0·00207	— 6·1 „
4	17·8	511	3·12	0·109	0·00044	0·00235	— 6·9 „
5	30·35	819	1·83	0·0678	0·000575	0·00298	— 8·7 „
6	33·75	906	1·64	0·0613	0·000605	0·00314	— 9·1 „
7	45·4	1193	1·22	0·0465	0·000705	0·00360	—10·4 „

Tabelle 6.

Nr.	Temperaturerhöhung in Grad	cal/Mol unkorr.	cal/Mol korr.	$K = 120$ Hydratationsgrad vorher	nachher	Q	$K = 115$ Hydratationsgrad vorher	nachher	Q
1	0·0663	357·8	363·0	0·91105	0·99677	8·46	0·90800	0·99663	8·20
2	0·0572	329·7	335·0	0·91738	0·99697	8·42	0·91440	0·99687	8·12
3	0·0347	251·3	257·4	0·93578	0·99758	8·34	0·93342	0·99749	8·04
4	0·0185	179·2	186·1	0·95279	0·99819	8·20	0·95087	0·99811	7·88
5	0·0069	106·9	115·6	0·97123	0·99887	8·36	0·97003	0·99881	8·04
6	0·0055	94·2	103·3	0·97406	0·99898	8·30	0·97292	0·99894	7·94
7	0·0030	67·6	77·0	0·98004	0·99923	8·30	0·97964	0·99919	7·98
					Mittel:	8·34		Mittel:	8·02
					± 0·03 kcal			± 0·04 kcal	

Die rein mechanisch berechnete Unsicherheit der Hydratationswärme beträgt in beiden Fällen noch nicht $^1/_2$%, während die maximalen Abweichungen 3 bis 4% betragen. Für kleinere und grössere Werte von K ist die Streuung merklich stärker.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, aus kryoskopischen Daten die Hydratation von in Wasser gelöstem Chlor und Brom abzuleiten. Bei Chlor kommt man so zu recht sicheren Werten, die mit früher auf ganz anderen

Wegen abgeleiteten gut übereinstimmen ($K = 1{\cdot}5$ bis $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ für 0°); bei Brom erhält man nur die Grössenordnung (10^{-9}); dort treten ausserdem mehr Nebenreaktionen auf.

Die Lösungswärme von gasförmigem Chlor in Wasser ohne Hydrolyse wird zu etwa $+6{\cdot}9$ kcal bei 18° abgeleitet; der Wert muss nachgeprüft werden.

Die von B. Neumann und G. Müller gemessenen Verdünnungswärmen von $HOCl$ bei 19° weisen ebenso wie die Ausschüttelungsversuche von St. Goldschmidt (Wasser und CCl_4 bei 0°; 1919) darauf hin, dass merkliche Mengen Cl_2O in der Lösung vorhanden sind. Durch rechnerische Kombination beider Versuchsreihen wird die Hydratationskonstante für 0° zu 282, für 19° zu etwa 115 abgeleitet.

Die aus den Verdünnungswärmen abgeleitete Hydratationswärme von rund $+8$ kcal für die Reaktion Cl_2O, aq $+ H_2O = 2\,HOCl$, aq stellt den Temperaturgang der Hydrolysenkonstanten befriedigend dar. Den sehr grossen Hydratationskonstanten entspricht, wie vorauszusehen, eine (für einen Vorgang im Schosse einer wässerigen Lösung) recht grosse Wärmetönung. Der Verteilungskoeffizient von Cl_2O zwischen CCl_4 und Wasser ist bei 0° 2·22.

Braunschweig, Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule.
28. Oktober 1929.

Über die Herstellung von Metallsolen in organischen Dispersionsmitteln durch elektrische Zerstäubung.

Von

E. Berl, K. Barth und K. Winnacker.

(Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 29.)

Es wird ein Schaltschema angegeben, das die Herstellung kolloidaler Metalldispersionen in organischen Medien bei Vermeidung übermässiger Gasentwicklung und Kohlenstoffabscheidung gestattet. In sauerstoffhaltigen organischen Flüssigkeiten sind diese Dispersionen haltbar. Bei Zerstäubung von Metallen in Kohlenwasserstoffen wird ein Zusatz von Kautschuk als Stabilisator notwendig.

Durch die grundlegenden Untersuchungen von SVEDBERG[1]), BODFORSS und FRÖLICH[2]) ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Metallkolloiden gegeben. Nach dem von SVEDBERG ausgebildeten Verfahren erfolgt die Bildung der Metallsole durch Zerstäubung der Metalle bei den Entladungen in einem hochfrequenten Wechselstromkreis. Durch die in ihrer Stärke schwankenden Ströme werden die Elektroden der Zerstäubungsfunkenstrecke — die Elektroden befinden sich in dem Dispersionsmittel — zeitweise bis zu ihrer Vergasung erhitzt. Der entstehende Metalldampf wird sofort durch die Kühlwirkung des Dispersionsmittels kondensiert und bewirkt die Bildung der kolloidalen Anteile des Metalls.

Bei den hier ausgeführten Versuchen sind hochfrequente Ströme hoher Spannung benutzt worden; die Kolloidbildung erfolgt dabei rasch, mit hohem Reinheitsgrad, bei geringer Zersetzung des Dispersionsmittels. Die hochfrequenten Ströme werden in einem elektrischen Schwingungskreis erzeugt, dessen Aufbau aus der Schaltskizze (Fig. 1) ersichtlich ist.

---

[1]) THE SVEDBERG, Herstellung kolloidaler Lösungen anorganischer Stoffe.

[2]) BODFORSS und FRÖLICH, Kolloidchem. Beih. **16**, 301. 1922.

Der zur Erregung des Kreises benutzte Wechselstrom ist Drehstrom mit 220 Volt und 50 Perioden aus dem Lichtnetz. Der Transformator (J) mit einem Übersetzungsverhältnis von 25000/110 Volt liegt auf der Primärseite über Doppelpolausschalter und Regulierwiderständen an zwei Polen des Lichtnetzes. Zwei in der Leitung liegende Weicheisengeräte geben Kontrolle über Spannung und Stromstärke im Niederspannungskreis. Zur Sicherung von Überschlägen aus dem Hochspannungskreis werden die Pole auf der Primärseite des

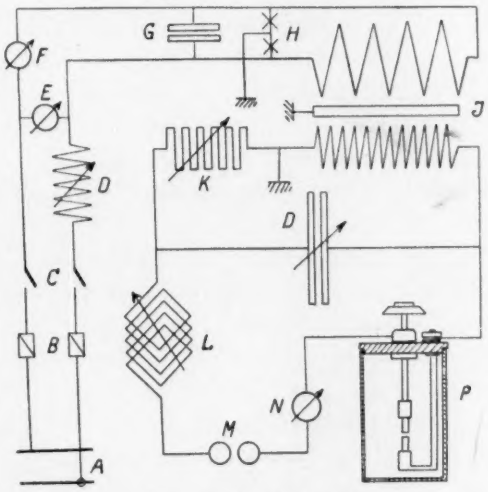


Fig. 1, Schaltbild.

A Lichtnetz, 110 Volt ~. *B* Sicherungen. *C* Schalter. *D* Widerstand. *E* Spannungsmesser. *F* Strommesser. *G* Kondensator. *H* Glühlampen. *J* Transformator 25000/110 Volt. *K* Hochohmwiderstand. *L* Selbstinduktion. *M* Funkenstrecke. *N* Hitzdrahtampèremeter. *O* Kondensator. *P* Zerstäubungsfunkenstrecke.

Transformators über zwei Glühlampen (H) und einen Blockkondensator (G) geerdet. Der Eisenkern des Transformators ist ebenfalls geerdet. An die Pole auf der Sekundärseite des Transformators sind zum Aufbau des Schwingungskreises über einen Hochohmwiderstand (K), Kondensator (O), Drossel (L), Hilfs- und Zerstäubungsfunkenstrecke angeschlossen. Zur Messung der effektiven Stromstärke liegt noch ein Hitzdrahtamperemeter in dem Kreis. Der Kondensator besteht aus einer Batterie Leydner Flaschen mit einer Kapazität von 4000 cm, die Drossel hat eine Selbstinduktion von maximal 30000 cm. Kapazität und Drossel sind veränderlich. Ein Pol der Sekundärseite

des Transformators ist geerdet, um eine ungefährdete Regulierung der Zerstäubungsfunkenstrecke während des Betriebs zu ermöglichen. Das Funkenmikrometer zur Befestigung und Regulierung der Zerstäubungselektroden ist ähnlich ausgebildet wie in der Anordnung SVEDBERGS. Doch wird die Überwurfglocke zur Ableitung der bei der Zersetzung des Dispersionsmittels auftretenden Gase weggelassen. Es ist möglich, den Deckel des Gefässes gasdicht aufzupressen, so dass die Gase aufgefangen werden können. Diese Anordnung ermöglicht die rasche und unmittelbare Verteilung der gebildeten Kolloidteilchen in der ganzen Flüssigkeit. Dadurch wird die Ausflockung durch Bildung grösserer Teile herabgemindert. Das Zerstäubungsgefäss steht in einem zweiten geerdeten Kühlgefäss. Durch zwei in dem Kühlgefäss angebrachte Fenster kann das Fortschreiten der Zerstäubung leicht beobachtet werden. Ausserdem ist dadurch die Regulierung des Elektrodenabstands, der möglichst konstant gehalten werden muss, erleichtert.

Die ausgeführten Zerstäubungsversuche erstrecken sich in der Hauptsache auf Metallkolloiddarstellung in Hexan. Bei Metallzerstäubungen in sauerstoffhaltigen organischen Flüssigkeiten, wie Isopropylalkohol, Benzaldehyd und andere, werden ohne weiteres recht beständige kolloidale Lösungen erhalten, nicht so in Hexan. Hier ist es nicht möglich, stabile Sole zu erhalten, wie sie für weitere Untersuchungen benötigt werden. Bei Kühlung während der Zerstäubung sind die Sole für wenige Augenblicke haltbar, flocken dann aber restlos aus. Nach Angaben des DRP. 260470 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. und Arbeiten von F. HAUROWITZ[1]) werden vor den Zerstäubungen Zusätze von in Hexan gelöstem Kautschuk gemacht. Jetzt werden auch in Hexan beständige Sole erhalten. Bei Zerstäubungen von Eisen und Blei sind die Sole schon nach kurzer Zerstäubungszeit tiefschwarz gefärbt und zeigen nach beendeter Zerstäubung keinerlei Bodensatz. Selbst durch langandauerndes Zentrifugieren der Lösungen sind diese nicht zum Sedimentieren zu bringen. Die Sole sind beständig gegen Hitze und längeres Kochen; sie flocken erst bei grosser Konzentration und nach fast vollständigem Verdampfen des Dispersionsmittels aus. Von verschiedenen Kautschuksorten, wie Crepe, Smoked Sheets und zwei synthetischen Gummiarten[2]), erweist sich zur Sta-

[1]) F. HAUROWITZ, Kolloid-Ztschr. **40**, 139. 1926. [2]) Für deren Überlassung sind wir Herrn Prof. Dr. LECHER und der I. G. Farbenindustrie AG., Werk Leverkusen, zu Dank verpflichtet.

bilisierung Smoked Sheets am geeignetsten, da er sich am leichtesten in Hexan löst.

Mit Hilfe dieses Kautschukzusatzes ist es möglich, stabile Lösungen mit hohen Konzentrationen zu erhalten. Bei Zerstäubung von Blei wird bei einem Kautschukzusatz von 0·75% eine Konzentration von 1·32% Blei erreicht. Über dieses Mass hinaus lässt sich der Bleigehalt nicht steigern. Es treten jetzt Entladungen durch Verästelung des Funkens an der Wand, sowie an den Metallteilchen ein.

Durch den Zusatz von Kautschuk wird die Viscosität der Lösung gegenüber der des ursprünglichen Dispersionsmittels erheblich gesteigert. Einem Kautschukgehalt von 1·5 bis 4·0 Gewichtsproz. entsprechen Viscositäten von 1·63 bzw. 7·28. Diese Viscositätszunahme bewirkt eine Geschwindigkeitsverringerung der Teilchen, so dass die Möglichkeit zum Zusammenstoss und damit zum Zusammenballen zu grösseren Teilen kleiner wird.

Die auffallende, auch von Haurowitz (loc. cit.) beobachtete Erscheinung, dass die erreichbare Bleikonzentration im organischen Medium annähernd der Menge des zugesetzten Kautschuks proportional ist, führt zur Annahme, dass die stabilisierende Wirkung des Kautschuks auf Bildung von Additionsverbindungen mit dem vorhandenen Blei zurückzuführen ist. Die grosse Beständigkeit der Bleisole in Benzaldehyd, die auch durch Kochen mit starken Säuren nicht zur Koagulation gebracht werden können, kann auf einer gleichartigen Reaktion zwischen Benzaldehyd, der zur Bildung von Additionsverbindungen neigt, und Blei beruhen.

Die kolloidalen Lösungen der Metalle werden im Cardioidultramikroskop untersucht. Die beständigen Isopropylalkoholsole, die nicht mit Kautschuk stabilisiert sind, zeigen ein Bild mit bewegten Teilchen neben schon vollkommen koagulierten Teilchen. In kurzer Zeit flocken die Sole in den engen Quarzkammern vollständig aus. Die zentrifugierte reine Lösung von Smoked Sheets in Hexan gibt schon, ohne Anwesenheit von Metall, ein Bild mit etwa 10 bis 15 bewegten Teilchen im Gesichtsfeld. Die tiefschwarz gefärbten Bleisole haben viele hellleuchtende Teilchen in träger gehemmter Brownscher Bewegung neben wenigen bereits koagulierten Teilchen.

Als Metalle für diese Zerstäubungen mit Hochfrequenzströmen wurden *Mg*, *Zn*, *Pb*, *Sn*, *Cu*, *Fe* und Messing benutzt und in allen Fällen bei Kautschukzusatz langhaltbare Sole erhalten.

Bei weiteren Versuchen sollte eine Erhöhung des Dispersitätsgrades durch Zerstäubung mittels schwächeren Strömen höherer Frequenz und Spannung erreicht werden, um bei Herstellung von Hexan-Bleidispersionen den Stabilisator entbehren zu können.

Bei Anwendung von Teslaströmen ist der Erfolg der Zerstäubung gering. Eine grössere Beständigkeit der kolloidalen Lösung wird auf diesem Wege nicht erreicht.

Es sei auch an dieser Stelle dem Elektrorechnischen Institut der Technischen Hochschule für die freundliche Überlassung der notwendigen elektrotechnischen Apparate, sowie Herrn Prof. Dr. HUETER und dem Herrn Assistenten STEPP für ihre wertvollen Ratschläge unser Dank gesagt.

Bücherschau.

Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie, von MECKE. Bd. 20, Heft 3 der Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. 87 Seiten mit 20 Abbildungen. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1929. Preis M. 7.60.

Es ist verwunderlich, wie lange es gedauert hat, bis die Chemie von dem mächtigen Hilfsmittel der Bandenspektren ausgiebigen Gebrauch gemacht hat. Erzählt doch in ihnen das Molekül selbst, was der Chemiker wissen will: die Grösse, die Bindungsfestigkeit und sogar die Isotopenzusammensetzung. Allerdings ist diese Sprache nicht ganz einfach zu verstehen. Hier wird sie nun von dem Verfasser, der als einer der besten Sachkenner auf diesem Gebiet bekannt ist, in einer Weise gelehrt, die auch ohne grosse mathematische Kenntnisse verständlich ist. Die eigentliche Theorie wird im ersten Kapitel behandelt, im zweiten werden die empirischen Gesetzmässigkeiten besprochen, welche bei den Spektren zweiatomiger Moleküle im Zusammenhang mit der Stellung im periodischen System zu erkennen sind. Im nächsten Abschnitt wird versucht, die Elektronenterme der Moleküle mit den Termen von Atomen in Verbindung zu bringen. Wenn hier auch nach den Untersuchungen von HUND die Verhältnisse wesentlich verwickelter liegen als man anfangs annahm, so gibt die hier gewählte Darstellung zum mindesten einen ersten Überblick. Das nächste Kapitel behandelt die Berechnung thermochemischer Daten aus den Konvergenzstellen der Banden. Zum Schluss wird die Isotopenanalyse mit Hilfe der Bandenspektren dargestellt. Das Buch ist nicht nur wegen der leichtverständlichen Darstellung des schwierigen Stoffes, sondern auch wegen der in zahlreichen Tabellen niedergelegten, dem neuesten Stand entsprechenden Zahlenangaben von grossem Wert. *Joos.*

Beiträge zur Erkenntnis des Siliciumbaustahls, von H. BUCHHOLTZ. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund. Herausgegeben von E. H. SCHULZ, Dortmund 1929.

Vor einigen Jahren erregten Mitteilungen einer Firma über einen neuen Baustahl mit *Si*-Gehalt und ein neues Verfahren zu seiner Gewinnung erhebliches Aufsehen. Dieser Stahl enthält etwa 0·20% *C* und als Besonderheit etwa 1% *Si*. In der vorliegenden, sehr eingehenden und sorgfältigen Arbeit werden Versuchsergebnisse und Erfahrungen sowohl über die Herstellung, als auch über die Eigenschaften des Siliciumbaustahls mitgeteilt. Es scheint heute als sicher festzustehen, dass das ursprünglich neu angegebene Herstellungsverfahren (BOSHARD-Ofen) anderen Herstellungsverfahren gegenüber keinen Vorteil bietet, und dass das in seiner Zusammensetzung übrigens schon lange bekannte Material trotz mancher recht günstiger Eigenschaften, zum Teil wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung nur geringere Verwendungsmöglichkeiten bietet, als ursprünglich angenommen worden ist. *G. Masing.*

Die Eigenschaften des Hartmessings, von O. Bauer und K. Memmler. 58 Seiten mit 76 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1929.

Stangen aus Schraubenmessing (etwa 58% *Cu*, 1 bis 2% *Pb*, etwas *Fe*, Rest *Zn*) von fünf verschiedenen Lieferfirmen sind sehr sorgfältig auf ihre mechanischen und metallographischen Eigenschaften untersucht worden. Die Bedeutung der Arbeit liegt darin, dass sie an einer berufenen neutralen Stelle (Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung und Staatliches Materialprüfungsamt) durchgeführt worden ist und deshalb zuverlässige, von den besonderen Verhältnissen der einzelnen Werke unabhängige Zahlen gibt. *G. Masing.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In der Arbeit von J. Eisenbrand:

„Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten fluorescierender Stoffe durch quantitative Fluorescenzmessungen"

Z. physikal. Chem. (A) **144**, 441. 1929 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 455, Zeile 8 lies: statt eines einbasischen Indicators.

Auf S. 455 lies an Stelle des letzten Satzes: Der praktisch in die Augen fallende Umschlagspunkt ist also vom theoretischen völlig verschieden.

Auf S. 456, Tabelle 2 und auf S. 462, Zeile 12 lies Methoxychinolin statt Metoxychinolin.

In der Arbeit von J. Eisenbrand:

„Über eine neue Deutung der Elektrokapillarkurven von Thalliumamalgamen"

Z. physikal. Chem. (A) **144**, 463. 1929 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 469, Zeile 4 lies: K statt K_1.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.